



**KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH**

Institut für Chemische Technologie

**Verfahren zur Herstellung von  
Uranbrennstoff-Partikeln über die Beladung  
von Ionenaustauscherharzen**

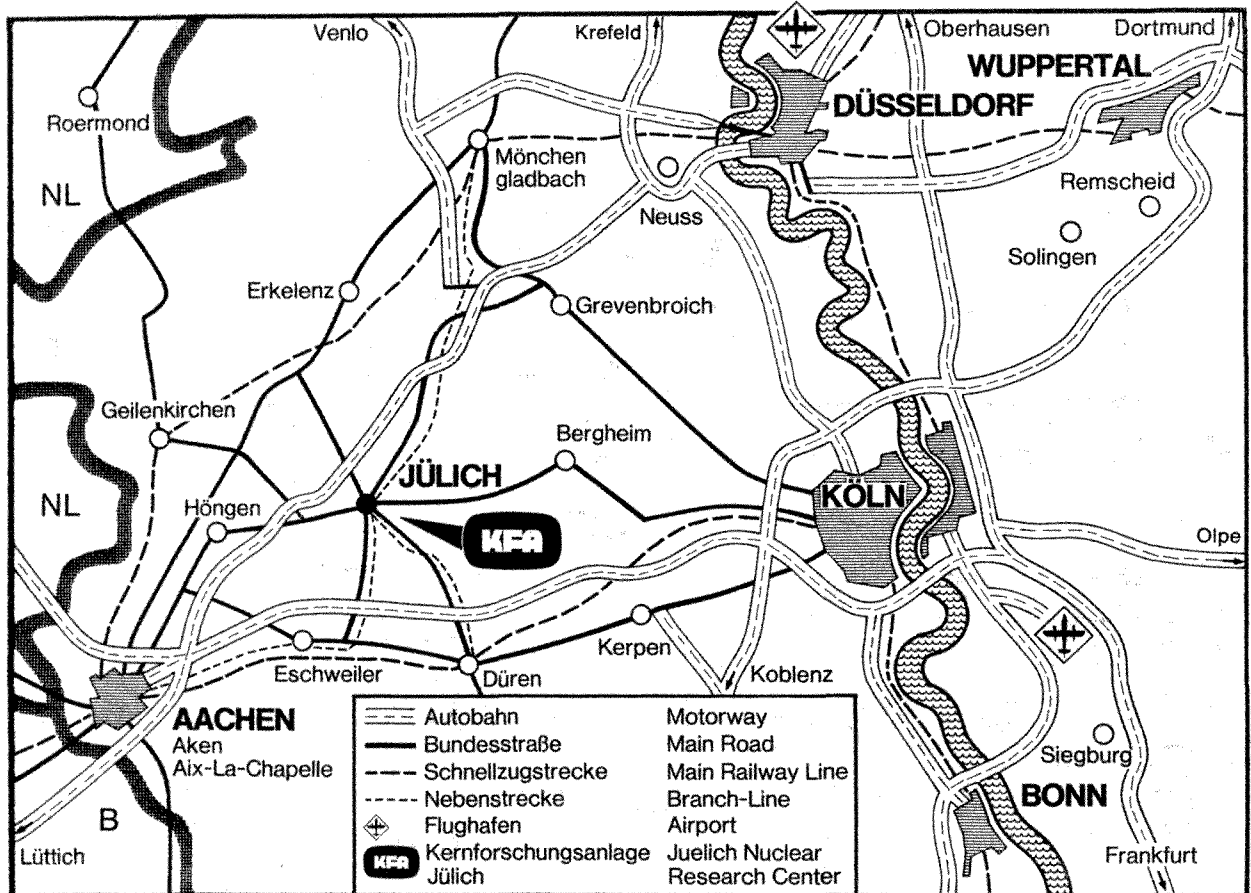
**von**

**N. Abd El Monem**

**JÜI - 1494**

**März 1978**

**ISSN 0366-0885**



Als Manuskript gedruckt

## Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1494

Institut für Chemische Technologie Jüli - 1494

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,  
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

# **Verfahren zur Herstellung von Uranbrennstoff-Partikeln über die Beladung von Ionenaustauscherharzen**

**von**

**N. Abd El Monem**

**D 82 (Diss. T. H. Aachen)**

# A METHOD FOR THE PREPARATION OF URANIUM FUEL PARTICLES BY LOADING ION EXCHANGE RESIN

by

Nabil Abd El Monem

## ABSTRACT

The complete loading of weakly acid resin particles could be attained by multi-stage exchange with uranyl nitrate solutions of growing concentration. The setting of pH-values for the individual stages was achieved by the addition of ammonia.

For the technical implementation, a loading cascade was constructed, consisting of 4 stages and working according to the counter-current principle.

The loaded resin particles obtained by this method can be further processed into fuel particles by subsequent heat treatment.

## VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON URANBRENNSTOFF-PARTIKELN ÜBER DIE BELADUNG VON IONENAUSTAUSCHERHARZEN

von

Nabil Abd El Monem

### KURZFASSUNG

Die vollständige Beladung schwachsaurer, in der  $H^+$ -Form vorliegender Ionenaustauscher mit Uranylionen konnte durch mehrstufiges Kontaktieren mit Uranylнитratlösungen wachsender Konzentration erreicht werden. Die pH-Werteinstellung in den einzelnen Stufen erfolgte über die Zugabe von Ammoniak.

Für die technische Durchführung wurde eine Beladungskaskade gebaut, in der das Harz in 4 Stufen durch eine im Gegenstrom geführte Uranylнитratlösung beladen wird. Die beladenen Harzkerne konnten durch Wärmebehandlung zu Kernbrennstoff weiterverarbeitet werden.

طريقة تحضير كريات وقود اليورانيوم

وذلك باستخدام تحميل

اليورانيوم على الأيونات المتبادلة

—————

من

مهندس نبيل محمود محمود عبد المنعم

—————

الملخص العربى :

تعتبر طريقة تحميل كريات الراتنج (الكثونات المتبادلة ضعيفة الحامضية ) باليورانيوم احدى الطرق البديلة لتحضير الوقود النووي .

إن التنفيذ الصناعى لذلك التحميل يتم على استخدام الراتنج فى الصورة الهيدروجينية وضبط حامضية محلول التحميل باضافة الأمونيا . وعلى هذا تم تصميم جهاز لهذه العملية وهذا الجهاز يتكون من أربع مراحل ويتم تزويده بالكريات من أعلى بينما يسرى محلول التحميل من أسفل .

ولقد تم التوصل الى أقصى درجة ممكنة للتحميل ولأول مرة يكون محلول اليورانيوم المتبقى بعد التحميل خالى من اليورانيوم .

—————

# I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		<u>Seite</u>
1.	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2.	STAND DER TECHNIK FÜR DIE HERSTELLUNG VON SCHWERMETALLKERNEN	3
2.1	Pulverkeramische Verfahren	3
2.2	Naßchemische Verfahren	3
2.3	Harzkernverfahren	4
3.	GRUNDLAGEN DES IONENAUSTAUSCHERS	7
3.1	Einteilung der Ionenaustauscher	7
3.2	Flüssige Ionenaustauscher	7
3.3	Feste Ionenaustauscher	8
3.3.1	Allgemeines	8
3.3.2	Mineralische Austauscher	9
3.3.3	Herstellung, Struktur und funktionelle Gruppen von Harzaustauschern	10
3.4	Beladung von Kationenaustauschern	13
3.4.1	Kapazität von Ionenaustauschern	13
3.4.2	Gleichgewichte zwischen Ionenaustauscher und Lösung	15
3.4.2.1	Verteilung des Lösungsmittels (Wasser; Quellung des Austauschers)	15
3.4.2.2	Verteilung von Elektrolyten und Nicht- elektrolyten zwischen Austauscher und Lösung	17
3.5	Austauschgleichgewichte	19
3.6	Einfluß der Temperatur auf den Ionenaus- tausch	22

		<u>Seite</u>
4.	UNTERSUCHUNG DER VERFAHREN FÜR DIE BELADUNG VON SCHWACHSAUREN KATIONENAUSTAUSCHERN	23
4.1	Versuchsdurchführung und Harzvorbereitung	23
4.2	UO <sub>3</sub> -Methode	23
4.3	Aminextraktionsmethode	26
4.4	Beladen der Harze in der NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -Form	28
4.5	Beladung der Harze unter Zugabe von Ammoniak	29
5.	VERGLEICH DER VERSCHIEDENEN SCHWACHSAUREN HARZFABRIKATE	32
5.1	Grundsätzlich erforderliche Harzeigen- schaften	32
5.2	Auswahl der Harze	33
6.	STOFFAUSTAUSCH ZWISCHEN SCHWACHSAUREM HARZ UND URANYLNITRAT-LÖSUNG	40
6.1	Versuchsdurchführung und Wahl des Maßes für die Urankonzentration in den Kernen	40
6.2	Einflüsse bei der Einstellung des Gleichge- wichts	41
6.2.1	Einfluß der Temperatur auf die Beladungs- geschwindigkeit	41
6.2.2	Einfluß des pH-Wertes der Lösung auf die Beladungshöhe	42
6.2.3	Einfluß des Ammoniumnitrat-Gehalts auf die Beladung	46
6.3	Bestimmung der Gesamtaustausch-Kapazität des Harzes mit Na <sup>+</sup> -Ionen	48
6.4	Gleichgewichtskurve	48



		<u>Seite</u>
7.	BELADUNG IM GEGENSTROM	51
7.1	Versuchsaufbau	51
7.2	Auslegung der Kaskade	58
7.2.1	Bestimmung der Stufenanzahl	58
7.2.2	Durchsatz der Kaskade und Bestimmung der Zellengröße	61
7.3	Versuchsergebnisse	62
7.3.1	Berechnung der Konzentration der in eine Stufe eintretenden Uranylнитratlösung über die gemessenen Gleichgewichtskonzentrationen	65
8.	BEHANDLUNG DER BELADENEN HARZKERNE	67
8.1	Waschen	67
8.2	Trocknen	67
8.3	Verkoken	70
8.3.1	Differentialthermoanalyse (DTA)	74
8.3.2	Thermogravimetrie (TG)	75
8.3.3	Differentialthermogravimetrie (DTG)	76
8.3.4	DTA- und TG-Untersuchungen an Harzkerne	76
8.4	Oxikarbidbildung	78
8.4.1	Stickstoffbestimmung	83
8.4.2	Bestimmung der Makroporosität	85
9.	ZUSAMMENFASSUNG	88
10.	VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN	90
11.	LITERATURVERZEICHNIS	91

## 1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Der in Kernreaktoren eingesetzte Brennstoff kann nicht vollständig abgebrannt werden. Mit zunehmender Betriebszeit mindern zum einen die entstehenden Spaltprodukte durch Neutronenabsorption stetig die Effektivität der Kettenreaktion und zum anderen werden die Belastungsgrenzen des Materials erreicht. Die Brennelemente werden deshalb nach einer Betriebszeit von 3 bis 4 Jahren aus dem Reaktor entnommen und durch neue ersetzt. Die abgebrannten Brennelemente werden in einer Wiederaufarbeitung zugeführt, um den Restgehalt an Spaltstoff wiederzugewinnen und um die hochradioaktiven Spaltprodukte einer sicheren Endlagerung zuzuführen. Der wiedergewonnene Spaltstoff kann in neue Brennelemente eingebettet und dann erneut dem Kernreaktor zugeführt werden. Beim gasgekühlten Thorium-Hochtemperaturreaktor wird neben dem Spaltstoff U-235 auch Th-232 als Brutstoff eingesetzt.

Im Institut für Chemische Technologie der Kernforschungsanlage Jülich wird seit einigen Jahren an der Schließung des Brennstoffkreislaufes für den Hochtemperaturreaktor (HTR) gearbeitet [1]. Neben der Wiederaufarbeitung und der Behandlung des radioaktiven Abfalls gehört hierzu die Refabrikation; d. h. die Herstellung neuer Brennelemente aus dem zurückgewonnenen Spaltstoff U-235 und U-233. Die Frage der direkten Wiederverwendung des zurückgewonnenen Brutstoffs Th-232 ist noch offen. Vorläufig denkt man an eine längere Zwischenlagerung.

Der Spaltstoff bei der Refabrikation von Brennelementen ist im Gegensatz zur sog. Kaltfabrikation stark radioaktiv, weil das erbrütete U-233 je nach Vorgeschichte zwischen 300 und 3000 ppm U-232 enthalten kann. Der  $\alpha$ -Strahler U-232 zerfällt mit einer Halbwertszeit von 71,7 a zu Th-228 und dieses Nuklid zerfällt in der natürlichen Th-228-Zerfallsreihe zum stabilen Pb-208. Dabei treten Nuklide als Zwischenglieder auf, die Quanten mit einer Energie bis zu 2,6 MeV emittieren. Die Refabrikation von Brennelementen kann daher nur unter Bedingungen durchgeführt werden, wie sie in der Heißzellentechnik üblich sind [2]. Das bedeutet, ein Eingriff in den

Ablauf des Prozesses ist nur durch Manipulatoren oder durch Fernsteuerung gegeben. Ein Verfahren zur Refabrikation der Brennelemente muß deshalb verfahrenstechnisch so einfach wie möglich sein.

Der erste Schritt zur Brennelementherstellung für den Hochtemperaturreaktor ist die Erzeugung von sphärischen Kernen mit dem je nach Brennstoffkonzept gewünschten Verhältnis von Brut- zu Spaltstoff. Diese Zusammensetzung der Kerne wird durch das gewählte Brennstoffkonzept bestimmt. Beim Feed-Breed-Konzept (d. h. getrennte Abbrand- und Brutpartikeln) ist vorgesehen, reine Uran- und reine Thoriumkerne einzusetzen. Für die Herstellung einer speziellen Art von Urankernen für dieses Brennstoffkonzept befindet sich seit einigen Jahren im Oak Ridge National Laboratory und bei der General Atomic Company in San Diego/USA das Harzkernverfahren (Resin-Process) in der Entwicklung.

Das Produkt dieses Verfahrens sind poröse Uranoxycarbid ( $UC_xO_y$ )-Kerne. Vor allem bezüglich der Refabrikation von Brennstoffkernen bietet dieses Verfahren interessante Möglichkeiten für eine wesentlich vereinfachte Heißzellen-Technologie. Das Verfahrensprinzip beruht auf der Beladung von organischen Ionenaustauscher-Partikeln mit Uranylionen und der anschließenden Umsetzung der beladenen Kerne zu Uranoxycarbid-Kernen. Der große Vorteil dieses Verfahrens besteht in der Festlegung der Kernform bereits vor dem Kontakt mit der evtl. hochradioaktiven Uranlösung, im Falle der Refabrikation also schon außerhalb der heißen Zelle.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Verfahren für die Beladung der Harzkerne weiter zu entwickeln sowie die Grundlagen für einen Vergleich dieses Verfahrens mit anderen Kernherstellungsverfahren aus der Sicht der Refabrikation zu ermöglichen.

Besonderer Wert wurde dabei auf die systematische Auswahl der am besten geeigneten Harze und der Speiselösungsvorbereitung gelegt. Einen zweiten Schwerpunkt bildete die verfahrenstechnische Ausgestaltung eines neuen, optimierten Prozeßschemas.

## 2. STAND DER TECHNIK FÜR DIE HERSTELLUNG VON SCHWER-METALLKERNEN

### 2.1 Pulverkeramische Verfahren

Die pulverkeramischen Verfahren [3] stammen aus den Anfängen der Kerneherstellung; sie werden kaum noch technisch angewendet. Ausgangsprodukt für diese Verfahren sind pulverförmige Schwermetalloxide in der gewünschten Schwermetallzusammensetzung.

Das Pulver wird mit Bindemitteln versetzt und dann je nach Verfahren in unterschiedlichen Apparaten granuliert. Eine geeignete Siebfraktion des Granulats kann dann zu oxidischen Kernen gesintert werden. Für die Herstellung von karbidischen Kernen wird das Granulat in Kohlenstoffpulver eingebettet und in einer Inertatmosphäre gesintert bzw. geschmolzen.

### 2.2 Naßchemische Verfahren

Die technische Herstellung von Kernen aus Spalt- und Brutstoffen erfolgt in Anlagen, die nach naßchemischen Verfahren arbeiten. In der Regel, vor allem nach der Wiederaufarbeitung, liegen die Spalt- und Brutstoffe in der Form einer wäßrigen Schwermetallnitratlösung vor. Diese Lösung ist das Ausgangsprodukt der naßchemischen Verfahren für die Kerneherstellung.

Die naßchemischen Verfahren können alle auf das gleiche Prinzip zurückgeführt werden. Zunächst wird aus der Schwermetallnitratlösung eine jeweils genau spezifizierte Gießlösung hergestellt. Sie wird durch Düsen in einzelne Tropfen zerteilt, und diese Tropfen verfestigen sich während des Absinkens in einem Reaktionsraum durch eine Gelierungsreaktion. Die Durchführung dieses Verfahrensschrittes kann auf verschiedene Weise geschehen. Im Anschluß an den Gießvorgang folgt dann ein Waschschritt, in dem das Nitrat aus den Gelpartikeln entfernt wird. Nach dem Waschen werden die Gelpartikeln in einem Trockenprozeß zu Schwermetalloxidpartikeln verfestigt. Zum Teil muß

nach dem Trocknen noch eine Kalzinierung bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden, um fester gebundene Bestandteile, die der Gießlösung zugemischt wurden, zu zersetzen und auszutreiben. Danach werden reine Thoriumkerne bei  $1400^{\circ}\text{C}$  einige Stunden gesintert;  $(\text{Th,U})\text{O}_2$ -Mischkristalle müssen, bei  $500^{\circ}\text{C}$  beginnend, unter reduzierender Atmosphäre behandelt werden. Das sechswertige Uran wird dadurch in die vierwertige Stufe reduziert, so daß zusammen mit dem vierwertigen Thorium ein reines Mischoxidgefüge entsteht. Zur Reduktion verwendet man meist Wasserstoff, aus Sicherheitsgründen wird es nicht in reiner Form, sondern mit Argon verdünnt, eingesetzt. Durch eine Sinterung im Kohlenstoffbett können stöchiometrische Karbidkerne hergestellt werden.

### 2.3 Harzkernverfahren

Vor allem im Hinblick auf die Refabrikation von radioaktiven Urankernen wurde im Oak Ridge National Laboratory und bei der General Atomic Company das Harzkernverfahren entwickelt. Neben dem Gesichtspunkt der Refabrikation ist das Bestrahlungsverhalten der nach diesem Verfahren hergestellten Kerne von besonderer Bedeutung. Die Untersuchungen zu dieser Frage dauern noch an. Die bislang vorliegenden Ergebnisse sind ermutigend.

Der Grundgedanke dieses Verfahrens besteht in der Beladung von kugelförmigen organischen Ionenaustauscherharzen mit Uranylionen in einer uranhaltigen wäßrigen Lösung und der anschließenden Verkokung der Harzmatrix bzw. ihrer Verbrennung, falls Schwermetalloxide hergestellt werden sollen [4]. Die Abb. 2.1 zeigt ein Grundfließbild des Verfahrens.

Ausgangsprodukt für den Prozeß sind Harzkerne und in der Regel wäßrige Uranylnitratlösung. Eine heute kaum noch angewendete Prozeßvariante geht von leicht löslichem  $\text{UO}_3$ -Pulver aus, das dann aber wiederum in eine Uranylnitratlösung überführt wird [5]. Aus der Reihe der verschiedenen möglichen Harzarten haben sich die schwachsauren Kationenaustauscher durchgesetzt. Im

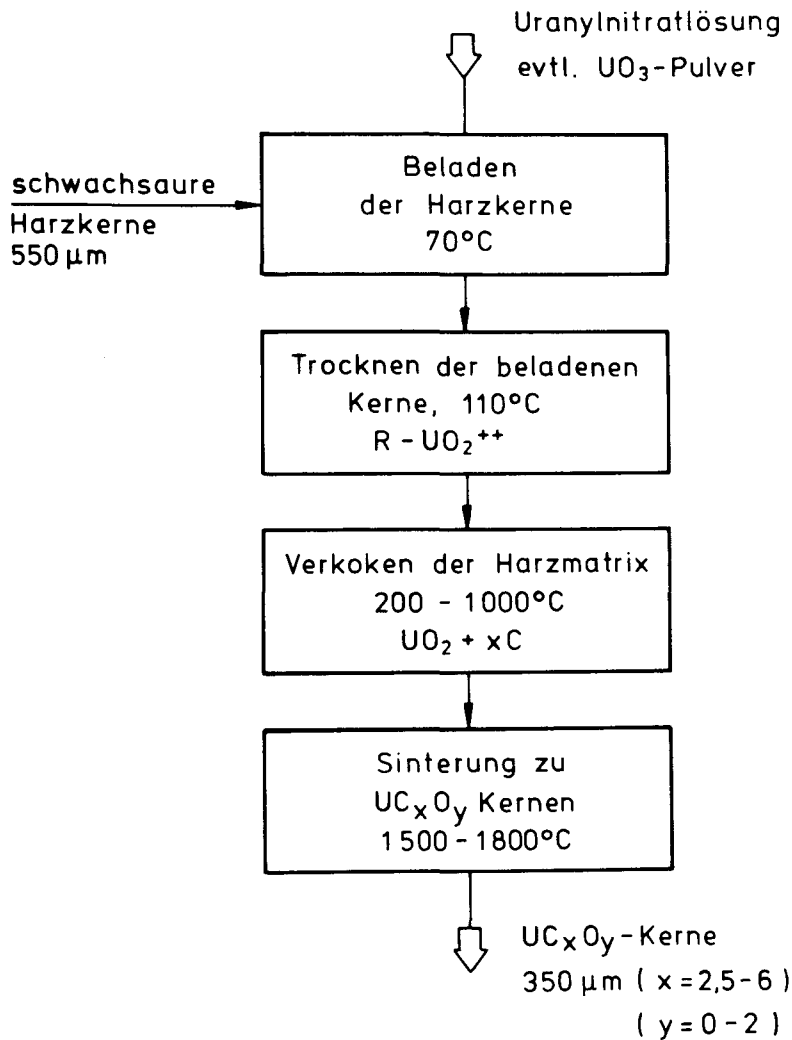


Abb. 2.1: Grundfließbild des Harzkernverfahrens

ersten Verfahrensschritt werden die feuchten nach Größe und Form klassifizierten Harzkerne mit Uran beladen. Grundsätzlich muß dabei für die geforderte hohe Beladung der Kerne mit Uran eine ausreichend hohe Urankonzentration in der Lösung vorhanden sein und der pH-Wert der Lösung muß in engen Grenzen eingestellt werden. Die Einstellung des geeigneten pH-Wertes wird durch unterschiedliche Maßnahmen bewirkt, und zwar durch

- genau dosierte Zugabe von Ammoniak in die Lösung
- Extraktion von Nitrationen aus der Lösung [6]
- Verwendung der  $\text{NH}_4^+$ -Form des Harzes [7]
- Durch Zugabe von  $\text{UO}_3$ -Pulver zu einer Uranyl-nitratlösung kann sowohl deren pH-Wert als auch die  $\text{UO}_2^{2+}$ -Konzentration eingestellt werden.

Nach der Beladung werden die Harzkerne der Beladungslösung entnommen und bei  $110^\circ\text{C}$  in Luft getrocknet. Das Zwischenprodukt besteht dann aus rieselfähigen, hellgelben Harzkernen, deren aktive Gruppen mit  $\text{UO}_2^{++}$ -Ionen gesättigt sind. Im darauffolgenden Verfahrensschritt werden die Kerne langsam unter Schutzgas bis auf  $1200^\circ\text{C}$  aufgeheizt, so daß die Harzmatrix verkocht. Dabei entsteht ein poröser Kern, der aus einer Mischung von Uranoxid und Kohlenstoff besteht. Durch weiteres Aufheizen bis auf  $1800^\circ\text{C}$  wird das Uranoxid durch den Kohlenstoff ganz oder teilweise reduziert. Es entsteht ein Uranoxycarbid ( $\text{UC}_x\text{O}_y$ )-Kern, bei dem je nach Sinterbedingung der Kohlenstoffgehalt im Bereich  $2,5 \leq x \leq 6$  und der Sauerstoffgehalt im Bereich  $0 \leq y \leq 2$  variieren kann.

Eine Einschränkung des Verfahrens stellt die Tatsache dar, daß sich keine hochdichten, sondern nur mehr oder minder stark poröse Brennstoffkerne herstellen lassen.

### 3. GRUNDLAGEN DES IONENAUSTAUSCHERS

#### 3.1 Einteilung der Ionenaustauscher

Ionenaustauscher lassen sich nach vielen Gesichtspunkten einteilen. So ist der chemische Aufbau des Gerüstmaterials von festen Austauschern ein Unterscheidungsmerkmal. Hier stehen insbesondere die mineralischen (anorganischen) Austauscher den organischen Harzkernaustauschern gegenüber.

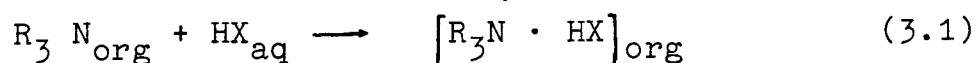
Eine andere Einteilung betrachtet lediglich die Funktion des Austauschers, ob ein Kationen- oder Anionenaustauscher vorliegt. Die Art der funktionellen Gruppen erlaubt dabei eine weitere Aufteilung. Schwach- oder starksaurer bzw. basischer Charakter eines Austauschers ist ein wesentliches Merkmal.

Besonders vom Gesichtspunkt der Verfahrenstechnik ist es von großer Bedeutung, ob ein Austauscher in fester oder flüssiger Form vorliegt. Bevorzugt werden feste Ionenaustauscher verwendet.

#### 3.2 Flüssige Ionenaustauscher

Flüssige Ionenaustauscher sind organische Säuren oder Basen von hohem Molekulargewicht. Aufgrund ihrer guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie Paraffinen und ihrer Unlöslichkeit in wässrigen Systemen können sie als Extraktionsmittel genutzt werden [8]. Die bekanntesten flüssigen Ionenaustauscher sind langkettige aliphatische Amine, z. B. Trilaurylamin. Mit Hilfe dieser Austauscher lassen sich Säuren aus wässrigen Lösungen extrahieren.

Eine Reaktion wie





ist als eine Beladung oder eine Verteilung zu bezeichnen und kein Ionenaustausch. Ein Austausch kann aber auch bei flüssigen Ionenaustauschern stattfinden. Wenn z. B. eine organische Phase, die ein mit Salzsäure beladenes Amin enthält, mit einer konzentrierten wäßrigen  $\text{NaNO}_3$ -Lösung ins Verteilungsgleichgewicht gebracht wird, so findet ein Austausch der Anionen statt.



Der Einsatz eines flüssigen Anionenaustauschers in Salzform ermöglicht also den Austausch von Ionen in reversibler Weise.

Da viele Metallionen in mineralsaurer Lösung als anionische Komplexe vorliegen können, ist auch die Extraktion von Metallen durch flüssige Anionenaustauscher leicht verständlich.

Die Behandlung eines Amins mit Lauge, z. B.  $\text{NaOH}$ , liefert das freie Amin. Die  $\text{OH}^-$ -beladene Form existiert im Unterschied zu festen Ionenaustauschern nicht.

Flüssige Kationenaustauscher werden wesentlich seltener benutzt als Anionenaustauscher. Unter den gebräuchlichen sind saure Ester der Phosphorsäure wie z. B. Di-(2-Äthylhexyl) Orthophosphorsäure am stärksten vertreten.

### 3.3 Feste Ionenaustauscher

#### 3.3.1 Allgemeines

Früher als die flüssigen Ionenaustauscher waren die festen Austauscher bekannt. Zunächst bemerkte man die ionenaustauschenden Eigenschaften des Bodens, als zu Beginn des neunzehnten Jahrhunderts die Agrikultur entwickelt wurde. So soll bereits FUCHS im Jahre 1833 bemerkt haben, daß Ton, Kalium und Natrium freisetzt, wenn er mit Kalk behandelt wird [9]. In der Folge wurden anorganische Substanzen in großer Zahl gefunden und entwickelt, die ionenaustauschende Fähigkeiten

besitzen. Die begrenzten Möglichkeiten dieser Austauscher für die technische Anwendung führten dann schließlich zu den Ionenaustauschern "nach Maß". Diese Typen basieren auf polymeren, mehr oder weniger vernetzten Harzen, in die funktionelle Gruppen eingebaut sind. Heute werden diese Harze praktisch ausschließlich in der Technik angewandt.

Feste Ionenaustauscher sind in Wasser unlösliche Polyionen. Das auf den Austauscher fixierte Ion wird im allgemeinen als Festion bezeichnet. Ein Austauscher der anionische Gruppen in seinem Gerüst enthält, wird z. B. als Kationenaustauscher bezeichnet, da Kationen in ihm leicht beweglich und deshalb unter geeigneten Bedingungen gegen andere Kationen austauschbar sind. Die in einem Austauscher enthaltenen beweglichen Ionen werden Gegenionen genannt. Am Ionenaustausch nicht unmittelbar beteiligte Ionen, z. B. die Anionen beim Kationenaustausch, tragen die Bezeichnung Co-Ionen.

### 3.3.2 Mineralische Austauscher

LEMBERG fand bereits im Jahre 1876, daß es möglich ist, das Mineral Leuzit ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4 SiO_2$ ) in Analzit ( $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4 SiO_2 \cdot 2 H_2O$ ) umzuwandeln, wenn man es mit NaCl-Lösung behandelt. Er bemerkte ebenfalls, daß diese Umwandlung durch Behandlung des Analzits mit KCl-Lösung rückgängig gemacht werden kann [10]. Dieser Vorgang zeigt klar das für den Ionenaustausch typische stöchiometrische Verhalten. Anders als bei der Adsorption kann ein Gegenion nur stöchiometrisch gegen ein anderes ausgetauscht werden, weil sonst das Gesetz der Elektroneutralität verletzt würde.

Vor Entwicklung der Harzaustauscher wurden zunächst silikatische Stoffe für den Ionenaustausch eingesetzt. Besonders räumlich vernetzte Alumosilikate eignen sich für den Kationenaustausch. Im Raumgerüst dieser Mineralien ist ein Teil des vierwertigen Siliziums durch das dreiwertige Aluminium ersetzt. Folglich liegen an diesen Stellen negative Überschußladungen vor, die als Festionen bezeichnet werden können. Diese Ladungen werden

in den Silikaten mit Raumnetzstruktur durch Gegenionen wie Natrium oder Kalium kompensiert. In der regelmäßigen und weitmaschigen Raumnetzstruktur sind die Kationen leicht beweglich angeordnet und können deshalb einem Ionenaustausch unterworfen werden.

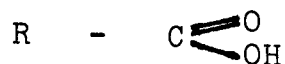
Eine Reihe von negativen Eigenschaften stand dem technischen oder wissenschaftlichen Einsatz von anorganischen Austauschern im Wege. Zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang die geringe mechanische Festigkeit, die geringe Austauschkapazität und die Unbeständigkeit in Säuren oder Laugen.

### 3.3.3 Herstellung, Struktur und funktionelle Gruppen von Harzaustauschern

Im Jahre 1935 beobachteten ADAMS und HOLMES, daß bestimmte synthetische Harze Ionenaustauscher sind [11]. Sie zeigten, daß durch Einbau von Sulfonsäuregruppen in Harze Kationenaustauscher herstellbar sind. Sie beschrieben ferner die Fähigkeit von Harzen auf Polyaminbasis, Anionen auszutauschen.

Bis zum Ende des zweiten Weltkrieges wurden nur in Deutschland Ionenaustauscher auf Kunstharzbasis produziert (Wolfatit). Heute werden solche Austauscher von vielen Firmen hergestellt.

Kunstharzaustauscher sind im gequollenen Zustand typische Gele. Ihr Gerüst besteht aus räumlich vernetzten Kohlenwasserstoffen. Diese Raumnetzstruktur haben die Harze mit den silikatischen Austauschern vom Zeolithtyp gemeinsam. Allerdings ist bei den Harzaustauschern die Anordnung des Raumnetzes völlig regellos. Das ist bei Betrachtung des Herstellungsprozesses verständlich. In die Matrix der Harze sind als funktionelle Gruppen für den Kationenaustausch die Carboxylgruppe

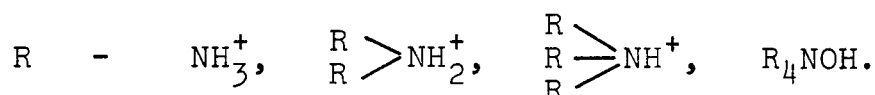


oder die Sulfonsäuregruppe



eingebaut.

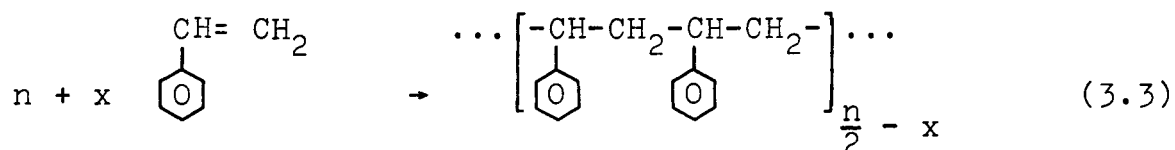
Anionenaustauscher enthalten als funktionelle Gruppen Amine, z. B.



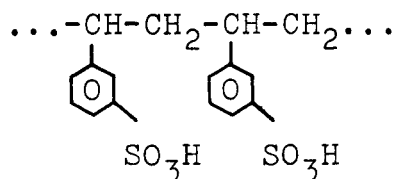
Die Harzmatrix der Austauscher kann durch Polykondensation hergestellt werden. Die bekannte Reaktion von Phenolen, die evtl. bereits funktionelle Gruppen enthalten, mit Formaldehyd liefert brauchbare Austauscher. Die Polykondensationsharze sind aber heute durch die Polymerisationsharze abgelöst worden. Polymerisationsharze sind chemisch beständiger und ihre Eigenschaften wie Vernetzungsgrad und Teilchengröße sind besser bei der Herstellung einstellbar.

Ausgangsstoff für die Herstellung von starksauren Austauschern ist Styrol.

Wenn man Styrol zu seinem Polymeren umsetzt

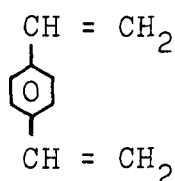


und mit konzentrierter Schwefelsäure kernständig sulfoniert,

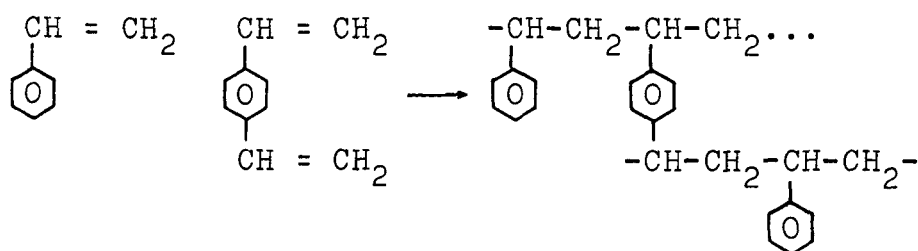


so erhält man ein wasserlösliches und folglich als festen Ionenaustauscher nicht brauchbares Produkt.

Bei der Polymerisationsreaktion setzt man deshalb dem Styrol etwa 10 % Divinylbenzol

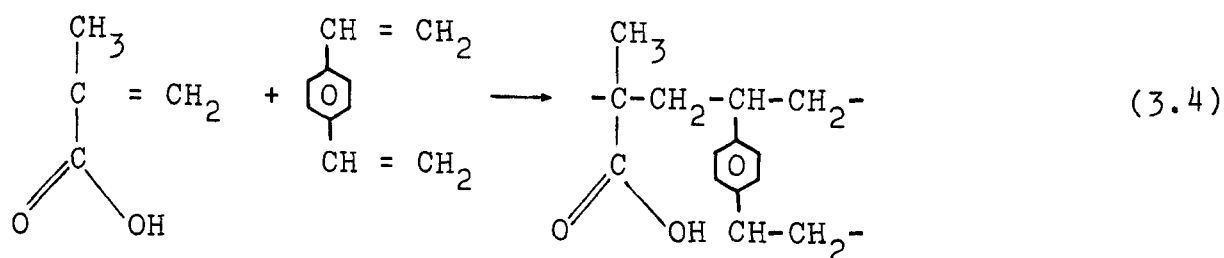


zu und erreicht damit eine räumliche Vernetzung. Man erhält ein zwar quellfähiges, aber in Wasser nicht mehr lösliches Harz. Der Vernetzungsgrad läßt sich durch den Anteil von Divinylbenzol beliebig einstellen. Wie bereits erwähnt, ist die Struktur des Harzes völlig regellos, da die Vernetzung nach statistischen Gesetzen erfolgt:



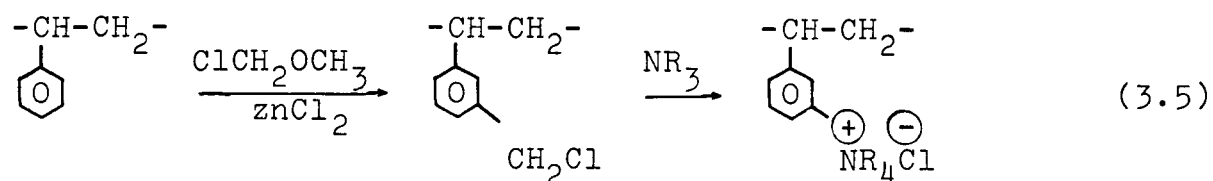
Wenn die Polymerisation in Suspension (Perlpolymerisation) durchgeführt wird, fällt das Polymerisat bereits in der für Ionenaustauscher gewünschten Form an, nämlich als Kügelchen von 0,1 - 0,5 mm Durchmesser.

Schwachsaure Austauscher können durch Copolymerisation von Methacrylsäure und Divinylbenzol (als Vernetzer) hergestellt werden.



Bei diesen schwachsauren Austauschern ist die funktionelle Carboxylgruppe also schon im Monomeren (Methacrylsäure) enthalten.

Anionenaustauscher erhält man durch Chlormethylierung des Harzgerüsts und Umsetzung mit Ammoniak oder Aminen:



### 3.4 Beladung von Kationenaustauschern

Für die Herstellung von uranhaltigen Brennstoffkernen über die Beladung von Ionenaustauschern kommen nur Kationenaustauscher in Frage, da Anionenaustauscher das Uran nur als anionischen Komplex, z. B. als Nitrate-Komplex binden können. Die Weiterverarbeitung der beladenen Harze würde durch hohen Nitratgehalt sehr erschwert.

Aus reaktorphysikalischen Gründen und wahrscheinlich auch wegen des Bestrahlungsverhaltens scheiden auch die stark-sauren Austauscher für die Brennstoffherstellung aus. Der über starksaure Austauscher (Sulfonsäuregruppe) hergestellte Kern enthält nämlich in beträchtlichem Maße Schwefel, der als Neutronengift wirkt. Die Summenformel kann mit  $\text{UC}_x\text{O}_y\text{S}_z$  angegeben werden.

Die folgenden Betrachtungen werden aus diesen Gründen unter besonderer Berücksichtigung der Kationenaustauscher durchgeführt.

#### 3.4.1 Kapazität von Ionenaustauschern

Die Kapazität eines Ionenaustauschers soll ein Maß liefern für die Zahl der Gegenionen, die je Einheit des Austauschers maximal gebunden werden kann. Die Wahl der Einheit, in der die Menge des Austauschers angegeben wird, bereitet Schwierigkeiten. Da Ionenaustauscher auf Kunstharzbasis in Abhängigkeit von der Natur des Gegenions und der umgebenden Lösung unterschiedlich aufquellen, erlaubt ein Bezug auf das Gewicht des beladenen Austauschers oder sein Volumen keine

einheitliche Angabe. Zweckmäßigerweise bezieht man die Beladung auf den getrockneten Austauscher in seiner  $H^+$ -Form. Das entspricht der Beladung des reinen Harzes. Als Dimension der Kapazität ergibt sich damit

$$\frac{\text{Milliäquivalent}}{\text{g Harz}} \quad \text{oder} \quad \frac{\text{g Kationen}}{\text{g Harz}} \quad (3.6)$$

Die Kapazität von Ionenaustauschern kann beträchtliche Werte erreichen. So erreicht z. B. Duolite C-464 (s. Abschn. 6.)

$$\frac{12,5 \text{ Milliäquivalent } H^+}{\text{g Harz}} \quad (3.7)$$

Bei einer spezifischen Dichte von  $\rho = 0,75 \text{ g/cm}^3$  ergibt sich im Harz damit eine  $H^+$ -Konzentration von 16,8 Mol/l, ein Wert wie ihn konzentrierte flüssige Säuren aufweisen. Die Kapazität von Austauschern läßt sich durch Titration bestimmen. Die eines Kationenaustauschers kann z. B. durch Titration der  $H^+$ -Form mit NaOH ermittelt werden, da sich der Austauscher mit einer umgebenden Lösung immer ins Gleichgewicht setzt. Die Titrationskurven von schwachsauren und starksauren Kationenaustauschern gleichen dabei völlig denen von schwachen bzw. starken Säuren.

Auf dem Wege über die Titration läßt sich die reine Austauschkapazität ermitteln. Solange Nebeneinflüsse nicht zu stark werden, ist die so ermittelte Kapazität ein für alle Gegenionen gültiges Maß.

Neben der Austauschkapazität weisen Ionenaustauscher auch noch eine Adsorptionskapazität auf, die natürlich stark von der umgebenden Lösung abhängt. Unter Umständen kann diese zusätzliche Kapazität eliminiert werden durch Waschen des Austauschers nach der Beladung.

3.4.2        Gleichgewichte zwischen Ionenaustauscher und  
Lösung

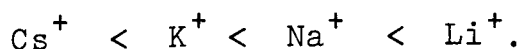
3.4.2.1      Verteilung des Lösungsmittels (Wasser;  
Quellung des Austauschers)

Vernetztes Polystyrol ist in Wasser nicht quellfähig, da es keine polaren Gruppen enthält, also hydrophob ist. Anders verhält sich Polystyrol, wenn es ionenaustauschende Gruppen enthält. Diese machen den Austauscher quellfähig. Zunächst sei das Verhalten eines getrockneten Kationenaustauschers untersucht, wenn er in Kontakt mit reinem Wasser kommt.

Zwei Ursachen führen eine Quellung des Austauschers herbei. Einmal versuchen die im Ionenaustauscher enthaltenen  $H^+$ - und  $-SO_3^-$ -Ionen sich aus osmotischen Gründen zu verdünnen. Zweitens begünstigt die Abstoßung der Festionen untereinander die Quellung, da der Abstand im gequollenen Harz größer ist. Den osmotischen und den elektrostatischen Kräften wirkt die dreidimensional vernetzte Harzmatrix entgegen. Mit zunehmender Quellung kommt das Gerüst des Austauschers unter Spannung, indem die vernetzenden Ketten des Harzes gestreckt werden. Zwischen den wirkenden Kräften stellt sich schließlich ein Gleichgewicht ein.

Es ist verständlich, daß die Quellfähigkeit eines Austauschers mit zunehmenden Vernetzungsgrad abnimmt. Stärkere Vernetzung bedeutet größere Häufigkeit von verbindenden Ketten und damit größere Starrheit des Gerüsts.

Der sich aufbauende Quellungsdruck hängt u. a. vom Gegenion ab. Bei gleicher Ladung entsteht die höchste Quellung bei dem Ion mit dem größten Ionenradius im solvatisierten Zustand. In der Reihe der Alkalimetalle wächst der Radius der Ionen mit Hydrathülle in der umgekehrten Reihenfolge wie bei den nackten Ionen:





Ionenaustauscher die mit Li beladen sind weisen deshalb die stärkste Quellung auf. Etwa den gleichen Radius in solvatisierter Form weist das  $H^+$ -Ion auf.

Die Quellung eines Austauschers verringert sich mit zunehmender Wertigkeit des Gegenions, da die Konzentration der Gegenionen umgekehrt proportional zu ihrer Wertigkeit im Austauscher fällt. Damit wird auch die Differenz des osmotischen Drucks zwischen Austauscher und Lösung geringer.

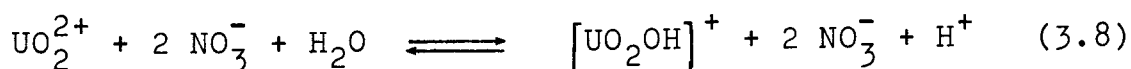
Die beschriebenen Gesetzmäßigkeiten gelten nur, wenn die Gegenionen im Harz relativ große Abstände zu den Festionen aufweisen, die Gegenionen sich also wie leicht bewegliche "Ionenwolken" verhalten. Treten stärkere Bindungen zwischen Gegenion und Festion auf, so ändern sich die Verhältnisse. Das ist z. B. bei einem schwachsauren Kationenaustauscher der Fall, der Carboxyl-Gruppen enthält und in seiner  $H^+$ -Form vorliegt. Bekanntlich ist die Carboxyl-Gruppe nur schwach dissoziiert, die Bindung des  $H^+$ -Ions an die  $-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$ -Gruppe annähernd homöopolar. Folglich kann das in sehr geringer Konzentration im Austauscher vorhandene  $H^+$ -Ion auch nur eine entsprechend kleine osmotische Aktivität entfalten. Ferner ist die abstoßende elektrostatische Kraft der Festionen untereinander durch die Bindung der  $H^+$ -Ionen nahezu vollständig kompensiert. Die treibenden Kräfte für die Quellung fehlen also. Ein schwachsaurer Austauscher besitzt deshalb in gequollenem Zustand in der  $H^+$ -Form ein wesentlich kleineres Volumen als in der  $Na^+$ -Form. Bei starksauren Austauschern, die immer stark dissoziierte  $SO_3H$ -Gruppierungen besitzen, sind die Verhältnisse, wie bereits erwähnt, umgekehrt.

Die Quellung eines Ionenaustauschers verringert sich auch mit steigender Konzentration der Lösung, mit der er sich im Gleichgewicht befindet. Das ist leicht zu verstehen, wenn man die osmotische Druckdifferenz zwischen Austauscher und Lösung betrachtet.

### 3.4.2.2 Verteilung von Elektrolyten und Nichteurolyten zwischen Austausch und Lösung

In dem im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Fall, daß ein Kationenaustauscher mit reinem Wasser ins Gleichgewicht gebracht wird, nimmt der Austauscher Wasser zur Quellung auf. Kationen in wesentlicher Konzentration sind aber auch nach Einstellung des Gleichgewichts im Wasser nicht zu finden. Angenommen, Kationen diffundieren aus dem Austauscher ins Wasser, so baut sich sofort durch den Überschuß an Festionen gegenüber den Gegenionen im Austauscher eine negative Raumladung auf, die eine weitere Diffusion von Gegenionen verhindert. Ausgewaschen werden kann dagegen ein im Ionenaustauscher absorbiertes Salz, also auch Ionen desselben Elementes, das die Gegenionen bildet.

Ferner kann auch ein durch Ionenaustausch gebundenes Kation ausgewaschen werden, falls es zur Hydrolyse neigt. Dieser Fall sei am Beispiel eines schwachsauren Kationenaustauschers, der mit Uranylionen beladen ist und zusätzlich in sorbierter Form  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  enthält, diskutiert. In Kontakt mit Wasser wird zunächst das sorbierte  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  gelöst. Es unterliegt hierbei der Hydrolyse, etwa:



Diese Lösung kann so niedrige pH-Werte erreichen, daß das im schwachsauren Austauscher selektiv gebundene  $\text{H}^+$ -Ion das Uranylion zum Teil verdrängt,  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionen also in Lösung gehen,  $\text{H}^+$ -Ionen in den Austauscher. In der Lösung entsteht somit ein "Säureüberschuß" (anstelle von  $\text{NO}_3^-$ -Ionen kompensieren an das Kation gebundene  $\text{OH}^-$ -Ionen dessen Ladung).

Die Verteilung von Nichteurolyten zwischen Austauscherphase und Lösung wird im wesentlichen von zwei Effekten bestimmt, die u. a. einander entgegenwirken. Die Konzentration im Austauscher wird durch die Tatsache verringert, daß hier der Anteil an freiverfügbarem Wasser niedriger ist als in der Lösung.

Ein mehr oder weniger großer Teil des im Austauscher vorhandenen Wassers dient zur Hydratation der Gegen- und Festionen und steht damit nicht für andere Stoffe zur Verfügung. Andererseits ist die Gesamtwasseraufnahme durch den Quellungsdruck begrenzt. Man kann die Verteilung des Nichtelektrolyten auch so beschreiben, daß ein Aussalzeffekt in der Austauscherphase durch die hohe Elektrolytkonzentration auftritt.

Höhere Konzentrationen eines Nichtelektrolyten in der Austauscherphase können dagegen auftreten, wenn zwischen ihm und der Harzmatrix LONDON'sche Kräfte auftreten. Solche Anreicherungen findet man z. B. bei höheren Alkoholen, die in wäßriger Lösung mit organischen Harzaustauschern im Gleichgewicht stehen.

Schließlich sei die Verteilung eines Elektrolyten zwischen Lösung und Harzphase behandelt. Ein Kationenaustauscher sei mit dem Gegenion A beladen und stehe mit der Lösung von AB im Gleichgewicht ( $B = \text{Co-Ion}$ ).

Unter der Voraussetzung, daß die Konzentration von A im Austauscher höher ist, werden die Gegenionen versuchen, durch Diffusion in die Lösung den Unterschied auszugleichen. Da aber die Festionen fixiert sind, baut sich durch den Diffusionsvorgang ein negatives Potential im Austauscher auf. Dadurch werden einmal die Gegenionen in den Austauscher gezogen, der Diffusion also entgegengewirkt, und andererseits sperrt die negative Ladung des Harzes die Co-Ionen aus. Ihre Konzentration ist hier also wesentlich geringer als in der Lösung. Dabei stellt sich natürlich auch ein Gleichgewicht zwischen der Diffusion der Co-Ionen und dem elektrischen Feld ein.

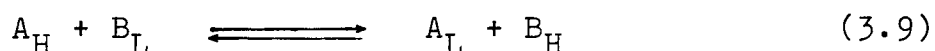
Mit zunehmender Konzentration von AB in der Lösung nähern sich die Konzentrationen von A in der Lösung und im Austauscher. Das durch Diffusion bedingte Potential verringert sich also, die Konzentration der Co-Ionen (und Gegen-Ionen) im Austauscher kann also ansteigen.

Die beschriebene Verteilung gleicht sehr stark den Gleichgewichten wie sie DONNAN für Membransysteme untersucht hat [12]. Man spricht deshalb vom DONNAN-Gleichgewicht und vom DONNAN-Potential.

Selbstverständlich gilt wie bei den Nichtelektrolyten auch für Elektrolyte, daß nur ein Teil des im Ionenaustauscher vorhandenen Wassers zur freien Verfügung steht. Deshalb ist abgesehen vom DONNAN-Gleichgewicht auch durch diesen Umstand die Konzentration eines Salzes in der Austauscherphase geringer als in der Lösung.

### 3.5 Austauschgleichgewichte

Ein Ionenaustauschgleichgewicht stellt sich ein, wenn in einem System Austauscher/Lösung mehr als eine Gegenionsorte vorhanden ist. Dem Gleichgewicht liegt ein stöchiometrischer Vorgang zugrunde, der durch die chemische Gleichung



beschrieben werden kann. Die Indices H und L bedeuten, daß das Gegenion A oder B in der Harz- bzw. Lösungsphase vorliegt. Dem stöchiometrischen Austauschvorgang können natürlich Adsorptions/Desorptions-Erscheinungen überlagert sein.

Charakteristisch für Ionenaustauschgleichgewichte ist, daß das Verhältnis der Gegenionen im Austauscher anders ist als in der Lösung. Mit anderen Worten ausgedrückt: der Ionenaustauscher besitzt Selektivität.

Für die Darstellung der Selektivität eines Austauschers kann der Äquivalenzanteil herangezogen werden. In einem System mit zwei Gegenionensorten A und B ist der Äquivalenzanteil für das Ion A definiert als

$$\gamma_A = \frac{z_A m_A}{z_A m_A + z_B m_B} \quad (3.10)$$

$z_A$  und  $z_B$  bedeuten die Wertigkeiten des Ions A bzw. B,  $m_A$  und  $m_B$  die jeweiligen molalen Konzentrationen.

Trägt man die Äquivalenzanteile eines Ions  $\gamma_A$  (in der Lösungsphase) und  $\gamma'_A$  (in der Harzphase) gegeneinander auf, so erhält man die Austauschisotherme (Abb. 3.1).

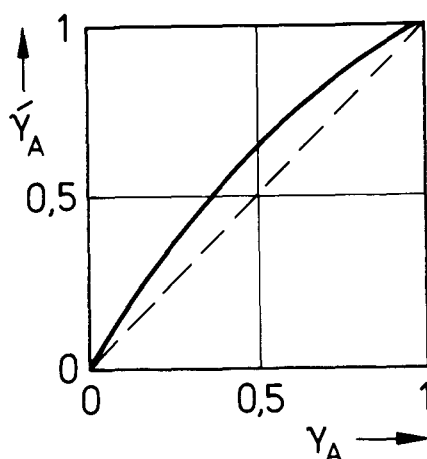


Abb. 3.1: Die Darstellung der Selektivität eines Ions  $\gamma_A$  (in der Lösungsphase) und  $\gamma'_A$  (in der Harzphase)

Besitzt der Austauscher keinerlei Selektivität, so verläuft die Austauschisotherme im Diagramm als Diagonale. Im realen Fall ergeben sich praktisch immer Abweichungen von dieser Linie, der Austauscher besitzt also Selektivität. Die Austauschisotherme ist nur gültig für eine bestimmte Gesamtkonzentration der Lösung und selbstverständlich nur für eine Temperatur. Der Einfluß der Temperatur ist dabei sehr gering.

Die Selektivität eines Austauschers führt zur Definition des Trennfaktors  $T_B^A$ . Man versteht darunter den Quotienten aus dem Verhältnis der beiden Gegenionen in der Harzphase zu dem Verhältnis dieser Ionen in der Lösungsphase. Das Verhältnis kann in molalen und molaren Konzentrationen oder auch durch die entsprechenden Äquivalenzanteile ausgedrückt werden

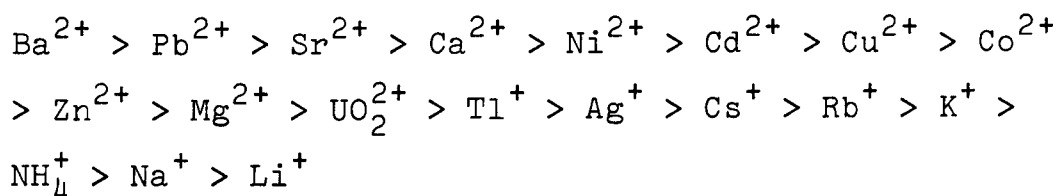
$$T_A^B = \frac{\frac{m'_A}{m'_B}}{\frac{m_A}{m_B}} = \frac{\frac{c'_A}{c'_B}}{\frac{c_A}{c_B}} = \frac{\frac{\gamma'_A}{\gamma'_B}}{\frac{\gamma_A}{\gamma_B}} \quad (3.11)$$

Einen großen Einfluß auf die Selektivität besitzt die Wertigkeit der Ionen. Ganz allgemein wird das Ion mit der höheren Wertigkeit bevorzugt im Austauscher gebunden. Das ist verständlich, weil das DONNAN-Potential, welches sich zwischen Austauscher und Lösung aufbaut, die Gegenionen aus der Lösung proportional zur Wertigkeit anzieht. Auch ein zweiter Grund liegt für die Bevorzugung des höherwertigen Ions vor. Da das Äquivalenzvolumen der Ionen

$$V_A = \frac{\text{Molvolumen der solvatisierten Ionen}}{\text{Wertigkeit}} \quad (3.12)$$

im allgemeinen mit der Ionenwertigkeit abnimmt, baut sich im Austauscher auch ein geringer Quellungsdruck auf, wenn er das Ion mit höherer Wertigkeit bevorzugt. Diese Aussage schließt natürlich ein, daß bei gleicher Wertigkeit der Austauscher das Ion mit dem im solvatisierten Zustand geringeren Molvolumen anreichert.

Für Kationenaustauscher auf Kunstharzbasis gilt etwa folgende Reihenfolge der Affinität:



Diese Reihenfolge wird nicht eingehalten, wenn besondere Wechselwirkungen zwischen Festion und Gegenion auftreten.  $\text{H}^+$ -Ionen werden von starksauren Austauschern wie  $\text{Li}^+$ -Ionen gebunden. Bei schwachsauren Ionenaustauschern mit Carboxylgruppen wird  $\text{H}^+$  dagegen mit sehr hoher Selektivität gebunden (s. Abschn. 3.4.2.1).

### 3.6 Einfluß der Temperatur auf den Ionenaustausch

Für die Kinetik des Ionenaustausches sind Diffusionsvorgänge geschwindigkeitsbestimmend. Deshalb wird die Reaktionsgeschwindigkeit in demselben Maße durch Temperaturänderung beeinflusst wie die Diffusion.

Die den Ionenaustauscher begleitenden Wärmetönungen betragen höchstens 1 - 2 Kcal/Mol. Da die Veränderung der Gleichgewichtskonstanten mit der Temperatur durch die van't Hoffsche Reaktionsisobare

$$\left(\frac{d \ln K}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3.13)$$

beschrieben wird, ergibt sich, daß bei derart kleinen Wärmetönungen keine wesentliche Beeinflussung der Gleichgewichtslage durch die Temperatur zu erwarten ist, zumal der Bereich, in dem Ionenaustauscher arbeiten, in der Praxis nur zwischen 20° und 80°C liegt.

Höhere Wärmetönungen können auftreten, wenn auf den Ionenaustausch sekundäre Reaktionen folgen. Wird z. B. in einem Kationenaustauscher, der mit H<sup>+</sup>-Ionen beladen ist, mit NaOH ein Austausch vollzogen, so tritt die Neutralisationswärme von ( $\Delta H = - 13,7$  kcal/Mol) in Erscheinung. Eine wesentliche Beeinflussung der Gleichgewichtslage mit der Temperatur ist aber auch hier nicht feststellbar, weil bei jeder Temperatur das Gleichgewicht ganz auf Seiten des Na<sup>+</sup>-beladenen Austauschers liegt. Die Dissoziation des Wassers bleibt nämlich innerhalb des hier in Frage kommenden Temperaturintervalls praktisch konstant.

#### 4.                    UNTERSUCHUNG DER VERFAHREN FÜR DIE BELADUNG VON SCHWACHSAUREN KATIONENAUSTAUSCHERN

##### 4.1                   Versuchsdurchführung und Harzvorbereitung

In einer Versuchsreihe wurden Harzkerne nach den verschiedenen bekannten Verfahren beladen. Dazu wurde eine bestimmte Harzmenge nach den verschiedenen Methoden, aber sonst unter möglichst gleichen Bedingungen mit  $\text{UO}_2^{++}$ -Ionen beladen und zu Partikeln weiter verarbeitet.

Die Abb. 4.1 zeigt den Versuchsaufbau für die chargenweise Beladung der Harzkerne. Die Beladungen wurden in einem 350 ml Becherglas durchgeführt, das durch eine Heizplatte auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Der pH-Wert der Lösung wurde mit einer pH-Elektrode gemessen. Ein langsam laufender Propellerrührer sorgte für die Umwälzung von Harz und Lösung. In der Regel wurde das Harz Duolite C-464 beladen, lediglich bei der  $\text{UO}_3$ -Methode wurde Amberlite IRC-72 verwendet.

Zur Vorbereitung des Harzes für die Beladung wurde das im feuchten Zustand angelieferte Harz zunächst mehrfach mit Wasser aufgeschwemmt, um die Feinanteile zu entfernen. Dann mußte das Harz, das üblicherweise in der  $\text{Na}^+$ -Form vorlag, durch Waschen mit Wasser in die  $\text{H}^+$ -Form übergeführt werden.

##### 4.2                    $\text{UO}_3$ -Methode [5]

Das Prinzip der  $\text{UO}_3$ -Methode beruht auf der Herstellung von einer unterstöchiometrischen Uranylнитratlösung durch Auflösen von Urantrioxid ( $\text{UO}_3$ ) in wäßriger stöchiometrischer Uranylнитratlösung. Dabei wird ein  $\text{NO}_3^-/\text{U}$ -Verhältnis  $\leq 1,5$  erreicht. Schematisch läßt sich der Auflösevorgang durch die folgenden Gleichungen beschreiben:



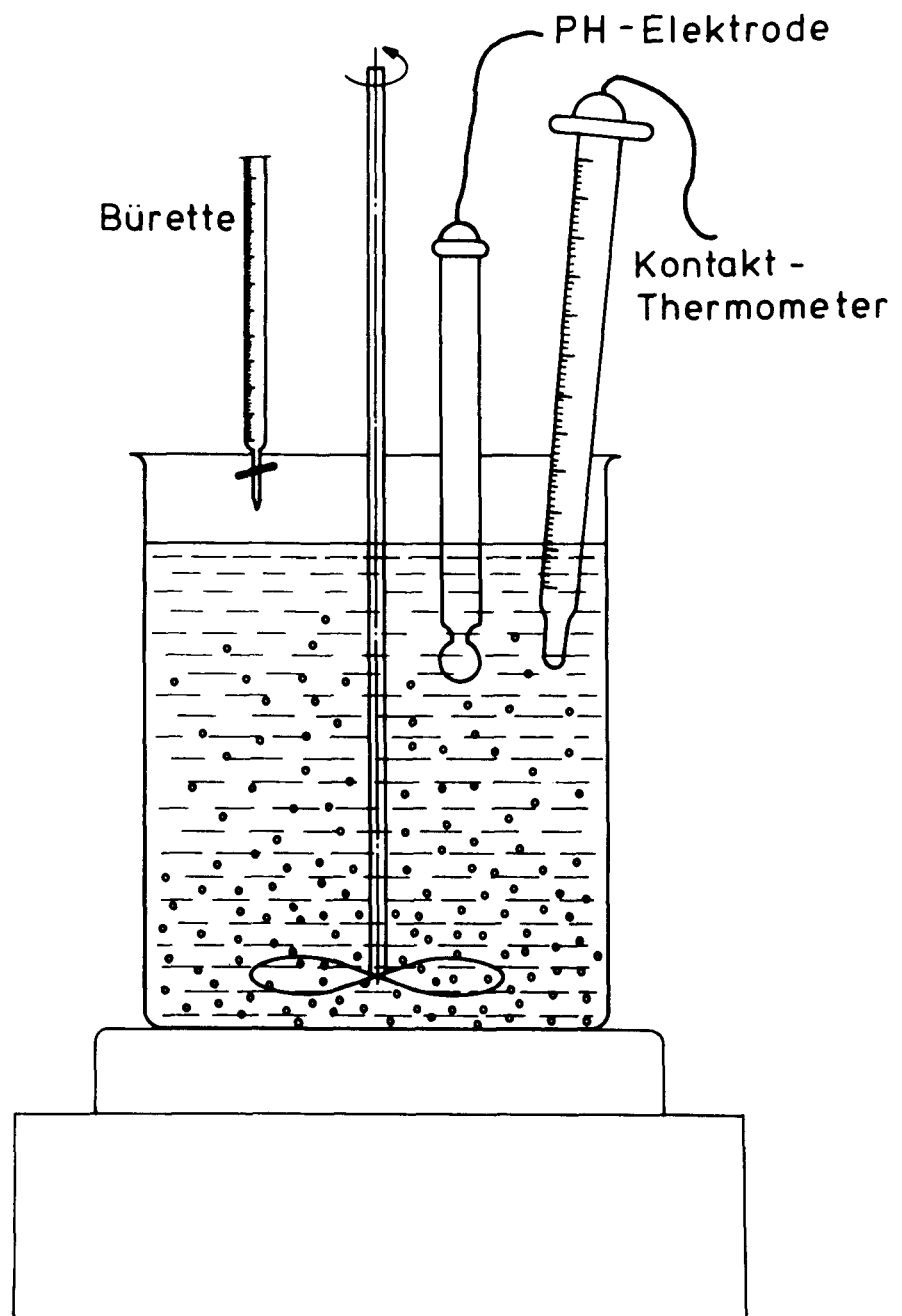
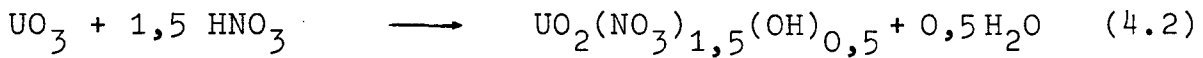
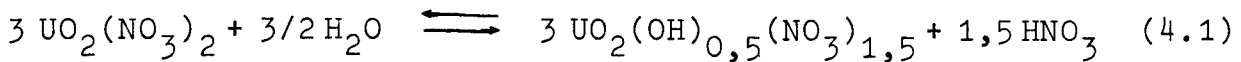


Abb. 4.1: Versuchsaufbau für chargenweise Beladung der Harzkerne



Das  $\text{UO}_3$  löst sich solange in einer  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung bis nicht mehr genügend hydrolytisch freigesetzte Salpetersäure vorhanden ist.

Zur Herstellung der Beladungslösung wurden 44 g feinpulvriges Urantrioxid portionsweise innerhalb von zwei Stunden in 180 ml, 2,4 M Uranylнитratlösung eingerührt bis eine schwache Trübung entstand. Dann wurde diese Lösung mit 820 ml Wasser verdünnt, wodurch sich 1 l einer unterstöchiometrischen Uranylнитratlösung mit einem  $\text{NO}_3^-/\text{U}$ -Verhältnis von etwa 1,5 und einem pH-Wert von 3,4 ergab.

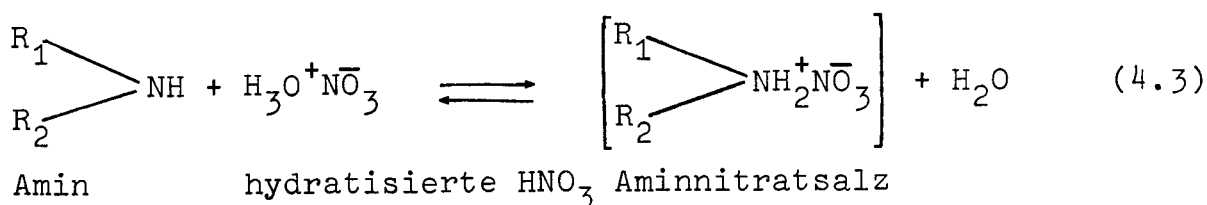
Anschließend wurden 180 ml dieser Lösung mit 40 ml Amberlite IRC-72 zwei Stunden bei 70°C kontaktiert, dabei stellte sich ein pH-Wert von 2,4 ein. Nach dem Abkühlen der Kerne auf Raumtemperatur zeigte die Lösung eine schwache Trübung.

Die beladenen Harzpartikeln wurden mittels einer Glasfritte aus der Lösung herausfiltriert, abgesaugt und dann vier Stunden bei 110°C getrocknet. Der Urangehalt in den Partikeln war 43 % (Masse Uran pro Masse des beladenen getrockneten Harzes). Ein Schliff der beladenen Partikeln zeigte eine gleichmäßige Verteilung des Urans.

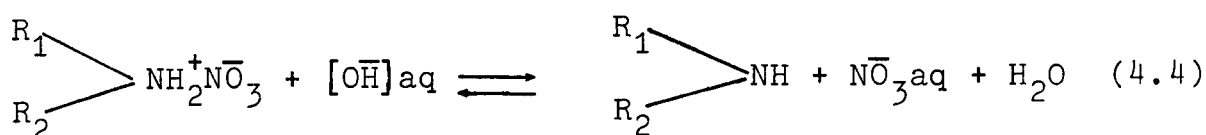
Die Nachteile der  $\text{UO}_3$ -Methode liegen in der geringen Auflösungsgeschwindigkeit des  $\text{UO}_3$ -Pulvers bei der erforderlichen Urankonzentration in der Lösung und in der evtl. Notwendigkeit das  $\text{UO}_3$ -Pulver zuvor aus der bei der Wiederaufarbeitung anfallenden Uranylнитratlösung herzustellen.

### 4.3 Aminextraktionsmethode [6]

Das Prinzip dieser Methode liegt in der partiellen Entfernung von Salpetersäure aus der wäßrigen Uranyl-nitratlösung durch Extraktion mit langkettigen organischen Aminen ( $C_8 - C_{18}$ ). Die Amine wirken als sogenannte "flüssige Anionenaustauscher". Die Extraktion kann durch die folgende Reaktion beschrieben werden:



Die Regeneration des Amins läuft nach folgender Reaktion ab



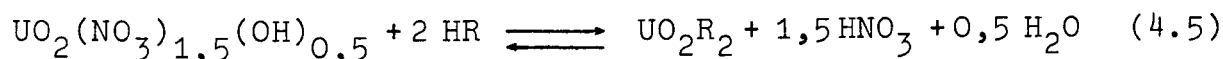
Von allen Amintypen zeigen die tertiären Amine die größte Selektivität gegenüber  $\text{HNO}_3$ . Zusätzlich haben sie eine geringe Neigung zur Emulsionsbildung. Dagegen steht der Nachteil, daß sie Uran merklich extrahieren. Bei den primären Aminen liegen die Verhältnisse umgekehrt.

Ein Kompromiß sind die sekundären Amine, die einerseits  $\text{HNO}_3$  noch gut extrahieren, andererseits ein schlechtes Extraktionsvermögen gegenüber Uran aufweisen und zusätzlich eine starke Resistenz gegenüber Emulsionsbildung zeigen. Amberlite LA-2 erbrachte gute Ergebnisse. Beim Lösen von Amberlite LA-2 in den nicht brennbaren Lösungsmitteln wie z. B. Tetrachlor-kohlenstoff oder Trichloräthylen traten immer Emulsionen auf. Auch ist zu beachten, daß derartige Lösungsmittel gegenüber  $\gamma$ -Strahlung unbeständiger sind als aromatische oder besonders aliphatische flüssige Kohlenwasserstoffe, welche auch Uran in nur geringerem Maße aufnehmen können. Dagegen erwiesen sich

die brennbaren Flüssigkeiten n-Heptan, iso-Octan und n-Dodecan als gute Lösungsmittel für Amberlite LA-2. Sie sind auch stabil gegenüber Emulsionsbildung.

Zur Herstellung der Beladungslösung wurden 360 ml Aminlösung (0,25 Mole Amberlite LA-2 in 1 l n-Heptan) und 180 ml einer 0,5 M Uranylнитratlösung in einen Scheidetrichter gegossen und 2 - 3 min kräftig geschüttelt. Nach dem Schütteln stellte sich innerhalb weniger Sekunden eine scharfe Trennung in zwei klare Phasen ein [13].

Die obere leichtere Phase bestand aus der Aminlösung mit dem gebildeten Aminnitrat, die untere Phase aus einer unterstöchiometrischen Uranylнитratlösung. Mit dieser Lösung wurden 40 ml Duolite C-464 bei 70°C zwei Stunden beladen. Die obere organische Phase wurde regeneriert. Die Beladung des Harzes mit den Uranylionen in der unterstöchiometrischen Lösung kann durch die folgende Formel beschrieben werden:



Die unterstöchiometrische  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung konnte vor dem Beladungsvorgang nicht erwärmt werden, da sich sonst ein Niederschlag eingestellt hat.

Die folgende Zusammenstellung zeigt die wesentlichen Versuchsdaten:

pH-Wert der Beladungslösung bei 20°C	:	3,6
pH-Wert der Beladungslösung nach 10 min Kontaktieren mit dem Harz bei 70°C	:	2,4
pH-Wert derselben Beladungslösung gemessen bei 20°C	:	2,6
$\text{NO}_3^-/\text{U}$ der Beladungslösung vor der Beladung	:	1,3
$\text{NO}_3^-/\text{U}$ der Beladungslösung nach der Beladung	:	3,3
Uran in der Ausgangslösung	:	21,4 g

Uran in den Partikeln	:	12,42 g
Uran in der Lösung nach der Beladung	:	9,0 g
Schüttdichte der beladenen getrockneten Partikeln	:	0,79 g/cm <sup>3</sup>
Beladung Y $\left( \frac{\text{Masse des Urans}}{\text{Masse des unbeladenen, bei 110°C getrockneten Harzes}} \right)$	:	0,954 gU/gH

#### 4.4 Beladen der Harze in der NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Form

Bei der General Atomic Company in den USA wurde ein Verfahren entwickelt, das auf einer in zwei Stufen erfolgenden Beladung schwachsaurer Kationenaustauscher in der NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Form in Uranyl-nitratlösung beruht [7]. Für die Untersuchung dieses Verfahrens wurden 30 ml, 2 M Uranylnitratlösung und 50 ml einer 2 M Ammoniumnitratlösung mit Wasser auf 120 ml verdünnt. Durch tropfenweisen Zusatz an HNO<sub>3</sub> wurde der pH-Wert dieser Lösung auf 2,0 eingestellt. 100 ml Duolite C-464 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Form, pH = 8,5) wurden zugegeben und 45 min lang bei Raumtemperatur umgerührt. Dabei stieg der pH-Wert von pH = 2,0 auf pH = 4,0 an.

Das in dieser ersten Beladungsstufe nur teilweise mit Uran beladene Harz wurde mittels einer Glasfritte abgesaugt. Dieses Harz wurde in einer zweiten Stufe mit einer Lösung aus 40 ml, 2 M Uranylnitrat, 10 ml H<sub>2</sub>O und 6 ml, 5 M Ammoniumnitrat kontaktiert. Der pH-Wert dieser Lösung betrug 2,1.

Die Beladung erfolgte bei Raumtemperatur; die Beladungszeit war 45 min. Der pH-Wert der Lösung stieg dabei auf pH = 2,9.

Die folgende Reaktion beschreibt den Beladungsvorgang:



Im Gegensatz zur Beladung schwachsaurer Kationenaustauscher in der H<sup>+</sup>-Form, wo im Verlauf des Ionenaustauschervorganges H<sup>+</sup>-Ionen freigesetzt werden und der pH-Wert dementsprechend sinkt, kommt es hier durch die Abspaltung von NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen und

dem zunehmenden  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Gehalt in der Lösung zu einem pH-Anstieg. Das aus der Lösung entnommene Harz wurde mit Wasser gewaschen. Diese Waschlösung kann dann wieder mit frischem Harz kontaktiert werden, so daß das restliche Uran aus der Lösung entnommen wird. Das beladene und gewaschene Harz wurde bei  $110^\circ\text{C}$  vier Stunden getrocknet.

Die Versuchsparameter und Ergebnisse waren:

Uran in der Ausgangslösung	:	34,32 g
Uran in der Lösung nach der ersten Stufe:		3,08 g
Uran in der Lösung nach der zweiten Stufe:		9,12 g
Uran in den Kernen	:	22,52 g
Beladung Y	:	1,02 gU/gH
Schüttdichte der beladenen getrockneten Kerne	:	1,083 g/cm <sup>3</sup>

Ein Schliffbild (Abb. 8.10 a + b) von den Partikeln aus diesem Beladungsversuch zeigte deutlich eine inhomogene Beladung. Die Ursache für die inhomogene Beladung liegt aller Wahrscheinlichkeit nach in der teilweisen Verstopfung der Poren des Harzes durch gefällttes Ammoniumdiuranat aufgrund des pH-Anstieges während der Beladung.

#### 4.5 Beladung der Harze unter Zugabe von Ammoniak

Die Beladung der Harze in der  $\text{NH}_4^+$ -Form kann einfach durchgeführt werden. Sie erbrachte aber eine inhomogene Beladung, wohingegen die Beladung mit Hilfe der Aminextraktion aufwendig ist. Um die Nachteile der beiden Verfahren zu umgehen, wurde die Beladung von schwachsauren Kationenaustauschern in der  $\text{H}^+$ -Form unter Zugabe von wäßriger Ammoniaklösung untersucht.

Es konnte erwartet werden, daß der nach der Ammoniakzugabe kurzzeitig auftretende Niederschlag von "Ammoniumdiuranat" (ADU) wieder aufgelöst wird, da hier im Gegensatz zur  $\text{NH}_4^+$ -Form der Harze während der Beladung mit Uran  $\text{H}^+$ -Ionen freigesetzt werden.

Eine Verstopfung der Poren des Harzes wird dadurch ausgeschlossen. Bei den Beladungsversuchen wurden 40 ml Duolite C-464 mit 180 ml, 0,5 M Uranylnitratlösung kontaktiert. Die  $\text{NH}_3$ -Zufuhr erfolgte in Form einer 25 %igen wäßrigen Ammoniaklösung, die tropfenweise aus einer Bürette zugegeben wurde. Dabei entsteht ein ADU-Niederschlag. Bei der Arbeitstemperatur von  $70^\circ\text{C}$  löst sich dieser Niederschlag rasch wieder auf, falls der maximale von der Uranylnitrat-Konzentration abhängige pH-Wert nicht überschritten wurde. In einer Versuchsreihe wurde dieser pH-Grenzwert ermittelt. Tabelle 4.1 zeigt die Ergebnisse. Der angegebene Ammoniak-Verbrauch bezieht sich auf die angegebenen Mengenverhältnisse.

Uranylnitrat-Konzentration vor der Beladung [mol/l]	pH-Grenzwert	Ammoniak-Verbrauch 25 %-Lösung [ml]
0,1	3,9	1,5
0,15	3,7	2
0,25	3,6	2,5
0,35	3,4	3,0
0,5	3,0	4,5
0,65	2,8	5,5
0,75	2,6	7,0
0,85	2,5	8,0
1,00	2,4	10,0
1,20	2,3	12,0
1,50	2,0	15,0

Tab. 4.1:    pH-Grenzwert für die Auflösung des ADU-Niederschlags in Abhängigkeit von der Uranylnitratkonzentration

Die folgende Zusammenstellung gibt die wesentlichen Versuchsparameter und Ergebnisse an:

pH von der Beladungslösung bei 70°C	:	2,7	
Ammoniak-Verbrauch zur pH-Einstellung	:	6,5	ml
pH-Wert der Beladungslösung nach dem Kontaktieren mit dem Harz bei 60°C	:	1,7	
Ammoniak-Zugabe um pH-Wert konstant zu halten	:	5,0	ml
pH-Wert der Beladungslösung nach der Beladung bei 70°C	:	2,7	
pH-Wert der Beladungslösung nach der Beladung bei 20°C	:	3,1	
Uran in der Ausgangslösung	:	21,4	g
Uran in der Lösung nach der Beladung	:	9,14	g
Uran in den Partikeln	:	12,18	g
Beladung Y	:	0,937	gU/gH
Schüttdichte der beladenen getrockneten Partikeln:		0,78	g/cm <sup>3</sup>



## 5. VERGLEICH DER VERSCHIEDENEN SCHWACHSAUREN HARZFABRIKATE

### 5.1 Grundsätzlich erforderliche Harzeigenschaften

Das Harz sollte in einer möglichst schmalen Größenverteilung, und zwar in einer Korngröße von 0,6 - 0,7 mm und mit guter Kugelform vorliegen. Diese Forderung nach guter Kugelgestalt und geringen Durchmesserabweichungen unter den Kernen besteht deshalb, damit die fertigen Brennstoffkerne gleichmäßig mit pyrolytisch abgeschiedenem Kohlenstoff beschichtet werden können und damit alle Kerne das gleiche Bestrahlungsverhalten im Reaktor besitzen.

Verunreinigungen des Harzes können beim Einsatz im Reaktor zu unerwünschten chemischen Reaktionen führen und die Neutronenökonomie verschlechtern.

In der Tabelle 5.1 sind die wesentlichen Verunreinigungen von technischen Ionenaustauschern angegeben.

Verunreinigungen	maximale Konzentration
in Wasser löslich	0,01 %
in Methanol löslich	0,02 %
Eisen	10 ppm
Blei, Kupfer, Nickel	je 3 ppm

Tab. 5.1: Verunreinigungen von technischen Ionenaustauschern

Weitere Verunreinigungen wie Na, S und vor allem N, die ebenfalls als Neutronengifte wirken, sollen so niedrig wie möglich liegen, im Falle von Na und S bei maximal 50 ppm und für N bei maximal 25 ppm.

Risse, Narben, Hohlräume und andere Inhomogenitäten an oder in den Harzkugeln dürfen nicht vorhanden sein, da sie zu inhomogener Beladung führen und damit zu Brennstoffkernen, deren Bestrahlungsverhalten ungewiß ist.

Im weiteren muß das Harz ausreichend mechanisch widerstandsfähig sein, damit beim Beladen auch bei erhöhter Temperatur kein Abrieb oder Bruch entsteht.

## 5.2 Auswahl der Harze

Eine wichtige Voraussetzung für das Harzkernverfahren ist die Auswahl eines geeigneten Ionenaustauscherharzes.

Prinzipiell können sowohl Kationen- als auch Anionenaustauscher eingesetzt werden. Anionenaustauscher, die sich bei der Abtrennung von Plutonium aus radioaktiven salpetersauren Prozeßlösungen bewährt haben, sind jedoch für die Beladung mit Uran nicht empfehlenswert. Neben ihrer geringen thermischen Stabilität und geringen Austauschkapazität spricht vor allem weiter gegen ihre Verwendung, daß nach der Verkokung und Carbidbildung beträchtliche Anteile an Stickstoff aus den Aminogruppen der Harzmatrix in den Kernen zurückbleiben. Dies hätte zur Folge, daß im Kernreaktor erhebliche Mengen radioaktiver Kohlenstoff gemäß der Reaktion  $^{14}_7\text{N} (n,p) ^{14}_6\text{C}$  entstehen würde.

Die zwei üblichen Arten von Kationenaustauschern sind die starksauren und schwachsauren. Der große Nachteil der starksauren Kationenaustauscher ist der Schwefel, da er als ein Bestandteil des fertigen Brennstoffs erhalten bleibt. Vorteilhaft dagegen ist die hohe mechanische und thermische Stabilität, die hohe Beständigkeit gegen  $\gamma$ -Strahlung und das gute Aufnahmevermögen von Uran auch bei der Verwendung eines stark salpetersauren Mediums.

Schwachsaure Kationenaustauscher sind zur Herstellung von Kernbrennstoffen zweckmäßiger, da sie keinen Schwefel enthalten und gleichzeitig eine höhere Austauschkapazität besitzen als starksaure Harze. Verschiedene schwachsaure Kationenaustauscher in- und ausländischer Herstellerfirmen wurden auf ihre Eignung für Harzkernverfahren untersucht. Alle Harze, mit Ausnahme von Duolite C-464, wurden im technischen Reinheitsgrad und in der üblichen Größe von 0,3 - 1,2 mm verwendet. Eine einstufige chargenweise Beladung von Harzkernen im Labor ist mit der Aminextraktions-Methode besonders einfach. Deshalb wurde diese Methode als Testmethode zur Untersuchung der Harzarten verwendet.

Tabelle 5.2 zeigt die Zusammenstellung der getesteten schwachsauren Kationenaustauscherharzen. Die Beladung erfolgt jeweils in der  $H^+$ -Form. Die angegebenen Beladungen ergaben sich bei der Beladung von 40 ml Harz in 180 ml 0,5 M Uranyl-nitratlösung.

Tab. 5.2: Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften der getesteten schwachsauren Kationenaustauscherharze

Nr.	Handelsname des Harzes	Herstellerfirma	Aussehen des beladenen getrockneten Harzes unter dem Mikroskop	Schliffbild des beladenen Harzes	Aussehen der carbonisierten Teilchen unter dem Mikroskop	Schliffbild der carbonisierten Kerne	Bestimmungen
1	Amberlite IRC-72	Rohm & Hass (USA)	gute Kugelform, glatte hellgelbe Oberfläche	homogen	alle Teilchen unbeschädigt gute Kugelform und glatte, glänzende Oberfläche	homogen	Gewichtsverlust beim Carbonisieren = 31,6 % Gewichtsverlust beim Verbrennen = 18 %, U in den carbonisierten Teilchen = 68 %
2	Relite CNN	Ionac Co. (USA)	gute Kugelform einige Teilchen gesprungen	inhomogen	-	-	-
3	Dowex CCR-2	Dow Chemical Co. (USA)	nach halbstündiger Beladungszeit Abrieb	-	-	-	-
4	Diaion WK-11	Mitsubishi (Japan)	die meisten Teilchen mit glatter Oberfläche, aber einige narbige Oberfläche	nur teilweise homogen (äußere Schallstruktur)	einige Teilchen beschädigt, rauhe Oberfläche	nur teilweise homogen	Gewichtsverlust beim Carbonisieren = 43,5 % Gewichtsverlust beim Verbrennen = 16 %, U in den carbonisierten Teilchen = 69 %

Nr.	Handelsname des Harzes	Hersteller-firma	Aussehen des beladenen getrockneten Harzes unter dem Mikroskop	Schliffbild des beladenen Harzes	Aussehen der carbonisierten Teilchen unter dem Mikroskop	Schliffbild der carbonisierten Kerne	Bestimmungen
5	Diaion W-20	Mitsubishi (Japan)	gute Kugelform die meisten mit glatter Oberfläche	einige Teilchen mit äußerer Schalstruktur nur teilweise homogen	alle Kerne unbeschädigt einige Kerne haben rauhe Oberfläche	homogen	Gewichtsverlust beim Carbonisieren = 44,5 % Gewichtsverlust beim Verbrennen = 17,6 %, U in den carbonisierten Teilchen = 70 %
6	Zerolite 236	Permutit Co. (England)	Abrieb nach 15 min Beladungszeit	-	-	-	-
7	Kastel C-100	Montedison (Italien)	Abrieb nach 15 min Beladungszeit	-	-	-	-
8	Kastel C-101	Montedison (Italien)	Die Teilchen zeigen gute Kugelform, einige sind durchsichtig	inhomogen	-	-	-
9	Imac Z-5	AKZO-Chemie (Niederl.)	Die Teilchen zeigen glatte Oberfläche und gute Kugelform	inhomogen darunter befinden sich verschiedene Farben und Hohlräume im Teilcheninneren	-	-	-
10	Duolite C-464	Dia Prosim (Frankr.)	Die Teilchen zeigen eine gute Kugelform und eine glatte Oberfläche	homogen	alle Teilchen unbeschädigt	homogen	Gewichtsverlust beim Carbonisieren = 37,4 % Gewichtsverlust beim Verbrennen = 20,8 %, U in den carbonisierten Teilchen = 70 %

Nr.	Handelsname des Harzes	Hersteller- firma	Aussehen des beladenen getrockneten Harzes unter dem Mikroskop	Schliffbild des beladenen Harzes	Aussehen der carbonisierten Teilchen unter dem Mikroskop	Schliffbild der carbonisierten Kerne	Bestimmungen
11	Permutit C-65	Permutit (W-Berlin)	Die Teilchen zeigen eine gute Kugelform und eine glatte Oberfläche	nur teilweise homogen	die meisten Teilchen un- beschädigt, zei- gen glatte, glänzende Oberfläche	teilweise homogen	Gewichtsverlust beim Carboni- sieren = 31,3 % Gewichtsverlust beim Verbrennen = 20,1, U in den carboni- sierten Teil- chen = 70 %
12	Permutit C-67	Permutit (W-Berlin)	Die meisten Teilchen zeigen eine gute Ku- gelform und eine glatte Oberfläche, einige gesprungen	inhomogen innere Hohlräume	-	-	-
13	Lewatit CNP-80	Bayer AG (Deutschl.)	Die Teilchen zeigen eine gute Kugelform Es gibt einige zu- sammenklebende Teilchen. Darunter befinden sich viele kleine Teilchen	homogen	die Teilchen, die zusammen- kleben sind beschädigt, die isoliert waren, blieben nach der Car- bonisierung unbeschädigt	homogen	Gewichtsverlust beim Carboni- sieren = 36,1 % Gewichtsverlust beim Verbrennen = 19 %, U in den carboni- sierten Teil- chen = 68 %
14	Lewatit ATP-202	Bayer AG (Deutschl.)	Die meisten Teil- chen zeigen eine gute Kugelform, aber einige nar- bige Oberflächen	nur teilweise homogen (äußere Schalstruktur)	die meisten Teilchen unbeschädigt	homogen	Gewichtsverlust beim Carboni- sieren = 33,4 % Gewichtsverlust beim Verbrennen = 22,1 %, U in den carboni- sierten Teil- chen = 62 %

Nr.	Handelsname des Harzes	Hersteller- firma	Aussehen des beladenen getrockneten Harzes unter dem Mikroskop	Schliffbild des beladenen Harzes	Aussehen der carbonisierten Teilchen unter dem Mikroskop	Schliffbild der carbonisierten Kerne	Bestimmungen
15	Lewatit TP-207	Bayer AG (Deutschl.)	Die Teilchen zeigen eine gute Kugelform und eine weiße glatte Oberfläche	homogen	alle Teilchen unbeschädigt	homogen	Gewichtsverlust beim Carboni- sieren = 41,34 % Gewichtsverlust beim Verbrennen = 23,4 %, U in den carboni- sierten Teil- chen = 66 %

Die folgenden vier Harze zeigten die besten Ergebnisse:

Amberlite IRC-72  
Duolite C-464  
Lewatit CNP-80  
Lewatit TP-207

Die maximal erzielte Uranbeladung für diese vier Harzarten zeigt die Tabelle 5.3. Die angegebenen Beladungen ergaben sich bei der Beladung von 40 ml Harz in 180 ml 0,5 M Uranyl-nitratlösung.

Harzart	Gew.-% U im beladenen trockenen Harz
Amberlite IRC-72	45,9
Duolite C-464	44,8
Lewatit CNP-80	46,4
Lewatit TP-207	41,8

Tab. 5.3: Uranbeladung verschiedener schwachsaurer Kationenaustauscher

Beim Harz Lewatit TP-207 stellte sich vergleichsweise eine nur geringe Uran-Beladung ein. Außerdem war der Reststickstoffgehalt in den aus diesem Harz hergestellten  $UC_xO_y$ -Partikeln um einen Faktor von 2 bis 3 höher als bei den anderen Harzen.

Amberlite IRC-72 und Lewatit CNP-80 zeigen einen höheren Urangehalt als Duolite C-464. Da jedoch das Harz Amberlite IRC-72 nur in einer Korngrößenverteilung von 0,3 bis 1,2 mm und nur mit technischer Qualität zu erhalten war und sich beim Lewatit CNP-80 die Wärmebehandlung schwieriger gestaltete als bei den anderen Harzen, wurde das Harz Duolite C-464 für die weiteren Versuche verwendet.



## 6. STOFFAUSTAUSCH ZWISCHEN SCHWACHSAUREM HARZ UND URANYLNITRAT-LÖSUNG

### 6.1 Versuchsdurchführung und Wahl des Maßes für die Urankonzentration in den Kernen

Für die Untersuchung der Verteilung der Uranylionen zwischen Uranylnitratlösung und schwachsaurem Austauscherharz bei pH-Wert-Einstellung durch Ammoniakzugabe wurden zunächst die hierbei wesentlichen Parameter untersucht. Dazu gehört z. B. der Einfluß der Temperatur auf die Beladungsgeschwindigkeit und der Einfluß des pH-Wertes auf die Höhe der Beladung.

Bei diesen Versuchen, ebenso wie bei den Versuchen des Abschnitts 7, wurde ausschließlich das Harz "Duolite C-464" verwendet, und zwar Harz aus einer bestimmten Lieferung. Das bereits gesiebte (Siebfraktion 0,4 - 0,6 mm) und in der  $H^+$ -Form vorliegende Harz mußte vor der Beladung lediglich durch Waschen mit  $H_2O$  auf einen pH-Wert von ungefähr 3,5 eingestellt werden. 10 ml dieses in Wasser sedimentierten Harzes entsprach einer bei  $110^{\circ}C$  getrockneten Harzmasse von 3,25 g. Bei den Beladungsversuchen wurden jeweils 40 ml Harzkerne ( $\hat{=}$  13 g getrocknetes Harz) in 180 ml Lösung eingegeben.

Um eine eindeutig vergleichbare Beladungshöhe des Harzes anzugeben, wurde die Beladung durch den folgenden Quotienten bestimmt:

$$y \frac{g_U}{g_H} = \frac{\text{Uranmasse im Harz } (m_U)}{\text{reine, unbeladene bei } 110^{\circ}C \text{ getrocknete Harzmasse } (m_H)} \quad (6.1)$$

Wird dagegen wie häufig der Urangehalt der Kerne angegeben, indem die Uranmenge auf die Gesamtmenge der beladenen getrockneten Harzkerne bezogen wird (%-Angabe), so können die einzelnen Angaben nicht ohne weiteres verglichen werden, da in der Gesamtmenge der beladenen Harzkerne eine in der Regel unbekannte Menge Ammoniumnitrat enthalten ist.

Ein weiterer Grund für die Wahl dieser Konzentrationsangabe liegt darin, daß sie die Auslegung einer Gegenstrombeladung (s. Abschn. 7) erleichtert.

Im allgemeinen erforderte die Bestimmung der Beladung  $Y$ , daß die in einem Beladungsversuch eingesetzte reine Harzmenge bekannt sein muß. Ein Aliquot des beladenen Harzes wurde dann jeweils analysiert, und zwar in der Regel durch Wägen der nach Glühen bei  $800^{\circ}\text{C}$  verbleibenden  $\text{U}_3\text{O}_8$ -Masse [14]. Ein anderer Analysenweg, nämlich Entladen des Harzaliquots mit  $\text{HCl}$  und anschließende titrimetrische Bestimmung des Urans, führte ebenfalls zum Ziel [15].

## 6.2 Einflüsse bei der Einstellung des Gleichgewichts

### 6.2.1 Einfluß der Temperatur auf die Beladungsgeschwindigkeit

Der Transport der Uranylionen beim Beladen der Harzkerne mit diesen Ionen kann in die folgenden drei Schritte eingeteilt werden:

- konvektiver Transport in der Lösung
- Diffusionstransport durch die Grenzschicht der Harzkerne
- und Diffusionstransport in den Harzkernen.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist neben dem Transport durch die Grenzschicht vor allem der diffusive Transport in den Kernen. Dagegen ist der Transportwiderstand für die Ionen in der Lösung unbedeutend, solange eine zumindest geringe Umwälzung von Lösung und Harzkernen gewährleistet ist.

Neben dem Stofftransport wird die Beladungsgeschwindigkeit auch durch die Kinetik der verschiedenen in Lösung und Kernen ablaufenden Reaktionen (Abschnitt 3) bestimmt.

Unter diesen Gesichtspunkten ist anzunehmen, daß die Arbeitstemperatur den wesentlichen Einfluß auf die Beladungsgeschwindigkeit und evtl. Beladungshöhe hat; die zweite Betriebsgröße - nämlich die Rührgeschwindigkeit - ist dagegen unbedeutend.

Von technischem Interesse ist die erforderliche minimale Verweilzeit des Harzes in der Lösung, um den Beladungsvorgang bis zum Stoffaustausch-Gleichgewicht ablaufen zu lassen. In einer Versuchsreihe wurde daher die Beladungsdauer bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Dabei wurde die zeitliche Abnahme der Urankonzentration während der Beladung gemessen.

Die Abb. 6.1 bis 6.4 zeigen die Ergebnisse. Danach wird unter den gegebenen Bedingungen das Stoffaustausch-Gleichgewicht bei 20°C nach 20 min und bei 70°C nach 10 min nahezu erreicht. Geringe Temperaturschwankungen bei der üblichen Arbeitstemperatur von 70°C zeigen keinen wesentlichen Einfluß auf die Beladungsgeschwindigkeit. Bei 20°C nahm die Urankonzentration in der Lösung geringer ab, d. h. es stellte sich ein höherer Endwert ein als bei Temperaturen von 50°C und mehr. Die Kerne hatten somit eine geringere Beladung erreicht. Dies könnte die Folge eines unterschiedlichen pH-Wertes der Lösung sein. Auch nach einer Zeit von 8 Tagen wurde in diesem Fall nur eine unbedeutend höhere Beladung der Kerne festgestellt.

#### 6.2.2 Einfluß des pH-Wertes der Lösung auf die Beladungshöhe

Grundsätzlich wird die Höhe der Gleichgewichts-Beladung des Harzes von der Uranylнитrat-Konzentration und von dem pH-Wert der Beladungslösung bestimmt. Bei einer gegebenen Uranylнитrat-Konzentration steigt die Beladung mit zunehmendem pH-Wert, d. h. mit abnehmender Säurekonzentration. Der Arbeitsbereich für die Beladung liegt ungefähr zwischen pH = 1,8 für hohe Uranylkonzentrationen und pH = 3,5 für geringe Uranylkonzentrationen. Die obere Grenze für den pH-Wert ist gegeben durch die einsetzende Fällungsreaktion des gelösten Uranylнитrats zum unlöslichen Ammoniumdiuranat (ADU).

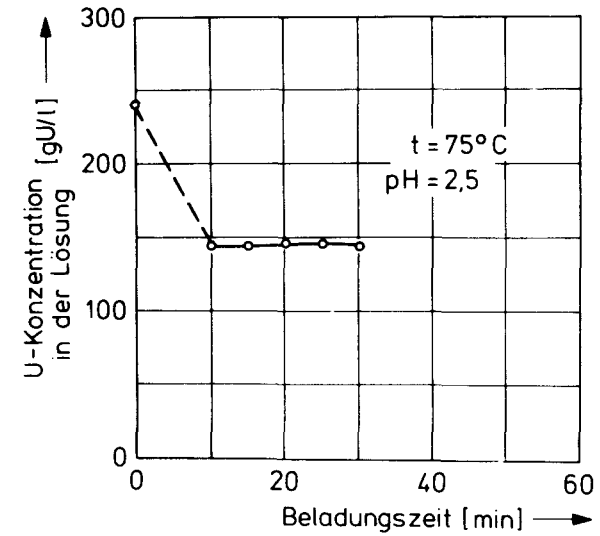
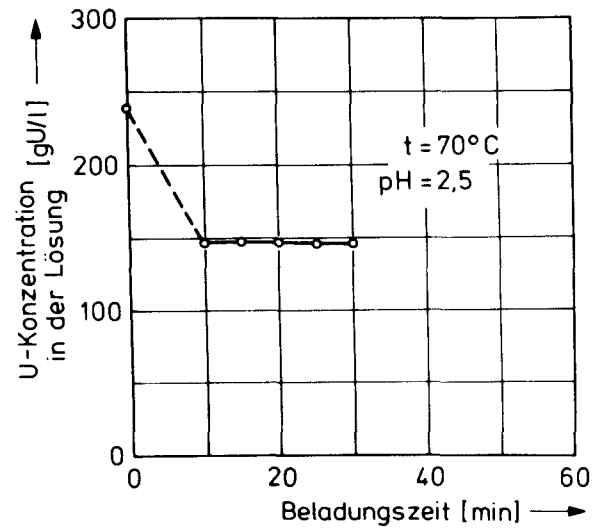
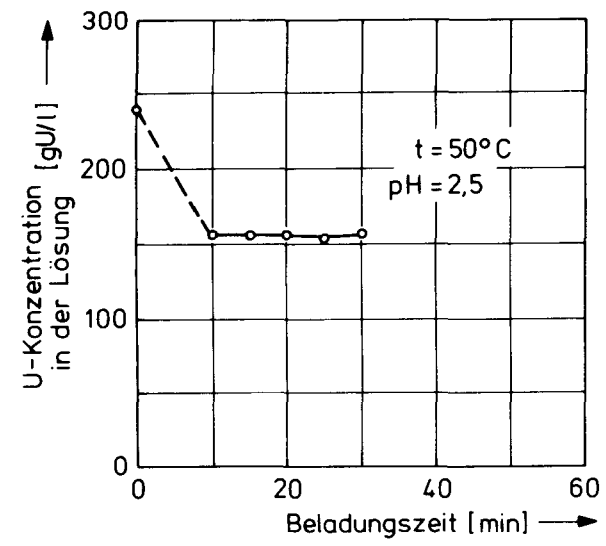
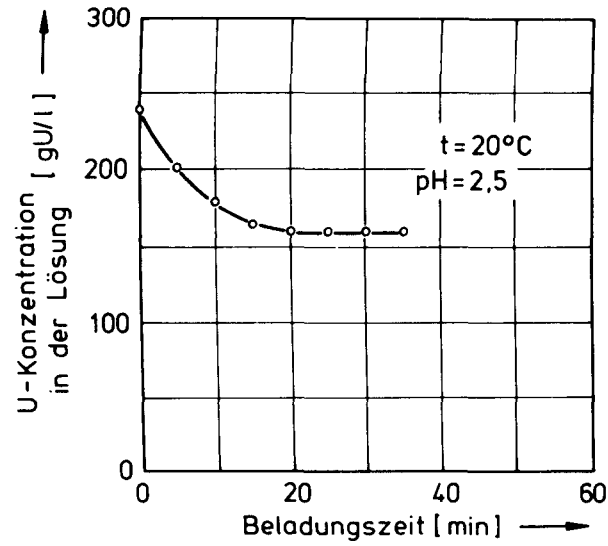


Abb. 6.1 bis 6.4:    Einfluß der Temperatur auf die Beladungsgeschwindigkeit

In einer Versuchsreihe wurde der Arbeitsbereich bezüglich der pH-Werteinstellung mittels Zugabe von wäßriger Ammoniaklösung ermittelt. Dabei wurden wiederum jeweils 40 ml Harzkerne in 180 ml Uranylnitratlösung von unterschiedlicher Ausgangskonzentration bei 70°C stufenweise beladen.

Im ganzen wurden vier verschiedene Beladungen durchgeführt, und zwar mit Uranylnitratlösungen, die eine Ausgangskonzentration von 0,25, 0,5, 1,0 und 1,5 mol/l hatten. Zunächst wurden die Kerne ohne Ammoniakzugabe in die jeweilige Uranyllösung eingegeben und nach 60 min Kontaktzeit wurden der pH-Wert und die Uranylkonzentration gemessen. Danach wurde etwas wäßrige Ammoniaklösung zugegeben und nach weiteren 60 min Einstellzeit wurden wiederum die beiden Werte festgestellt. Dieser Vorgang wurde solange fortgeführt, bis der maximale pH-Wert erreicht war, d. h. kurz bevor sich ein nicht auflösbarer Niederschlag einstellte. Evtl. zu hohe Ammoniakzugaben konnten durch  $\text{HNO}_3$  kompensiert werden.

Die Versuche wurden in einem im Wasserbad temperierten Meßzylinder durchgeführt, so daß immer bei gleichem Füllstand die Messungen erfolgten. Verdunstetes Wasser wurde durch die Ammoniakzugabe bzw. durch direkte  $\text{H}_2\text{O}$ -Zugabe ausgeglichen und somit konnte durch Bilanzierung aus dem gemessenen Uran-Gehalt der Lösung auf den Uran-Gehalt der Kerne geschlossen werden. Die Abb. 6.5 zeigt diese Versuchswerte. Es ist die Beladung der Kerne in Abhängigkeit von dem pH-Wert aufgetragen. Die eingezeichneten Kurven beziehen sich auf die jeweils angegebene Uran-Konzentration in der Ausgangslösung. Die oberen Endpunkte der Kurven sind Punkte für die maximal einstellbaren pH-Werte und die maximal erzielbaren Beladungen.

Die Verbindungslinie dieser Punkte ist als Y-c-Kurve im Diagramm der Abb. 6.6 eingezeichnet. Sie gibt die Verteilung des Urans im System Ionenaustauscherharz-Uranylnitratlösung an, und zwar für den jeweils maximal einstellbaren pH-Wert.

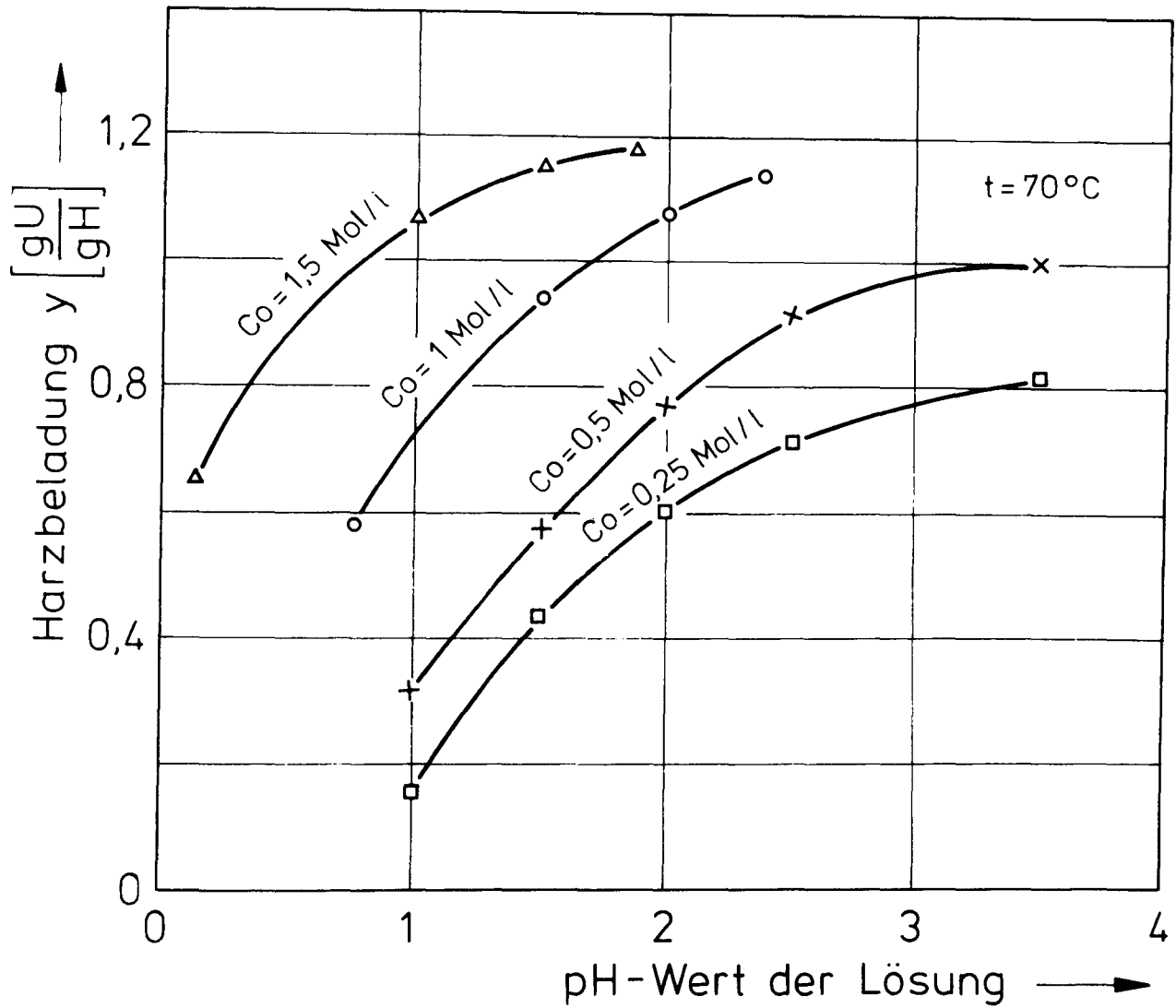


Abb. 6.5: Zunahme der Harzbeladung mit zunehmendem pH-Wert der Lösung durch Ammoniumzugabe für verschiedene Ausgangskonzentrationen  $\text{Co}$  der Lösung (Beladung von 40 ml Harz in 180 ml Uranylinitratlösung,  $t = 70^\circ\text{C}$ )

Für die eingezeichneten Meßpunkte ist der maximal zulässige pH-Wert angegeben. Bei dieser Darstellung ist jedoch zu beachten, daß die Abszissenwerte (Uranylkonzentration  $c$  der Lösung) zwar Analysenwerte sind, die Ordinatenwerte (Harzbeladung  $Y$ ) jedoch nur bilanzmäßig berechnet wurden unter der Bedingung, daß das Gesamtvolumen des Systems konstant ist.

Es zeigte sich, daß diese berechneten Werte für die maximale Beladung kleiner sind als die Werte die sich bei einer analytischen Bestimmung der Beladung ergeben. Diese Diskrepanz entsteht durch die nicht ohne weiteres erfaßbaren Volumenfehler bei den Beladungsversuchen. Zum einen quellen die Harzkerne während der Beladung und verdrängen damit Lösungsvolumen und zum anderen haftet den für die Analyse aus der Lösung entnommenen Kernen eine nicht eindeutig definierbare Lösungsmenge an bzw. ist in den Kernen enthalten. Somit wird den Kernen bei der Analyse eine zusätzliche Uranmenge zugeschlagen, welche nicht im eigentlichen Sinne am Harz gebunden ist. Für den praktischen Fall bei der Harzkernherstellung ist dieser Unterschied in der Uranbindung an das Harz jedoch ohne Bedeutung.

### 6.2.3 Einfluß des Ammoniumnitrat-Gehalts auf die Beladung

Bei der Beladung des Harzes unter Ammoniakzugabe entsteht während der Beladung aus den vorhandenen Nitrationen und dem zugegebenen Ammoniak das Salz Ammoniumnitrat, welches dann vollkommen gelöst im System vorhanden ist.

Nach [5] ist mit einer wesentlichen Beladungsverringerung zu rechnen, wenn der Ammonium-Gehalt einen auf das Uran bezogenen Wert von  $\text{NH}_4^+/\text{UO}_2^{++} = 0,5$  übersteigt. Es wurden deshalb vergleichende Versuche durchgeführt, welche den Einfluß der Ammonium- und der Nitrat-Ionen klären sollten. In drei verschiedenen Beladungsversuchen wurden jeweils 40 ml Kerne in 180 ml 0,5 M Uranyllösung beladen, und zwar 1. nach der

Aminextraktionsmethode, 2. unter Ammoniakzugabe und 3. unter Ammoniakzugabe mit zusätzlich 0,5 mol/l Ammoniumnitrat in der Lösung.

Die Analysen der Kerne nach den Beladungen zeigten für alle drei Versuche keine wesentlichen Unterschiede im Urangehalt und somit keinen besonderen Einfluß des Ammoniumnitrats auf die Beladungshöhe. Die Tabelle 6.1 zeigt die Versuchsbedingungen und Ergebnisse.

Beladungsart	Aminextraktion	NH <sub>4</sub> OH-Zugabe	NH <sub>4</sub> OH + 0,5 <u>M</u> NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
pH-Wert bei 70°C nach der Beladung	2,1	2,2	2,2
U-Konzentration der Lösung nach der Beladung [mg/ml]	57,5	57,0	56,7
U-Gehalt der Kerne [g Uran/g reines Harz]	0,91	0,85	0,89

Tab. 6.1:     Auswirkungen des Ammoniumnitratgehalts auf die Beladungshöhe des Harzes  
(40 ml Harz in 180 ml, 0,5 M Uranylнитratlösung)



### 6.3 Bestimmung der Gesamtaustausch-Kapazität des Harzes mit Na<sup>+</sup>-Ionen

Die Gesamtaustausch-Kapazität des verwendeten Harzes Duolite C-464 wurde nach einem z. B. von KUNIN [16] angegebenen Verfahren bestimmt. Das Verfahren beruht auf der Beladung des Harzes mit Na<sup>+</sup>-Ionen.

Zur Bestimmung der Gesamtaustausch-Kapazität des Harzes wurden in einen Meßkolben mit 200 ml, 0,1 N NaOH-Lauge und 5 % NaCl 1 g feuchte, abgesaugte Harzkerne eingegeben. Der Kolben wurde verschlossen. Nach 24 h wurden 50 ml der Lösung entnommen und mit 0,1 n HCl titriert. Die Gesamtaustausch-Kapazität des Harzes kann dann anhand der verbrauchten HCl nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$\text{Gesamtaustausch-Kapazität des Harzes} \left[ \frac{\text{m val}}{\text{g trock. Harz}} \right] = \frac{200 \times 0,1 - 4 ([\text{ml HCl}] \times 0,1)}{\text{Gewicht des bei } 110^{\circ}\text{C getrockneten Harzes}} \quad (6.2)$$

Für das Harz Duolite C-464 wurde nach diesem Verfahren eine Gesamt-Kapazität von 12,5 m val/g trockenes Harz gemessen. Mit diesem Wert berechnet sich eine maximale Uran-Beladung des Harzes von  $Y = 1,49 \text{ g Uran/g trockenes Harz}$ .

### 6.4 Gleichgewichtskurve

Vor allem für die Auslegung einer Gegenstrombeladung wurde eine Gleichgewichtskurve aufgenommen, die auf analytischen Werten von Harzbeladung und Lösungskonzentration basiert. Im Y-c-Diagramm der Abb. 6.6 ist die Kurve eingezeichnet.

Sie zeigt aus den im Abschnitt 6.2.2 dargelegten Gründen vor allem für hohe Lösungskonzentrationen eine gegenüber der entsprechenden Kurve in Abb. 6.5 wesentlich erhöhte Beladung der

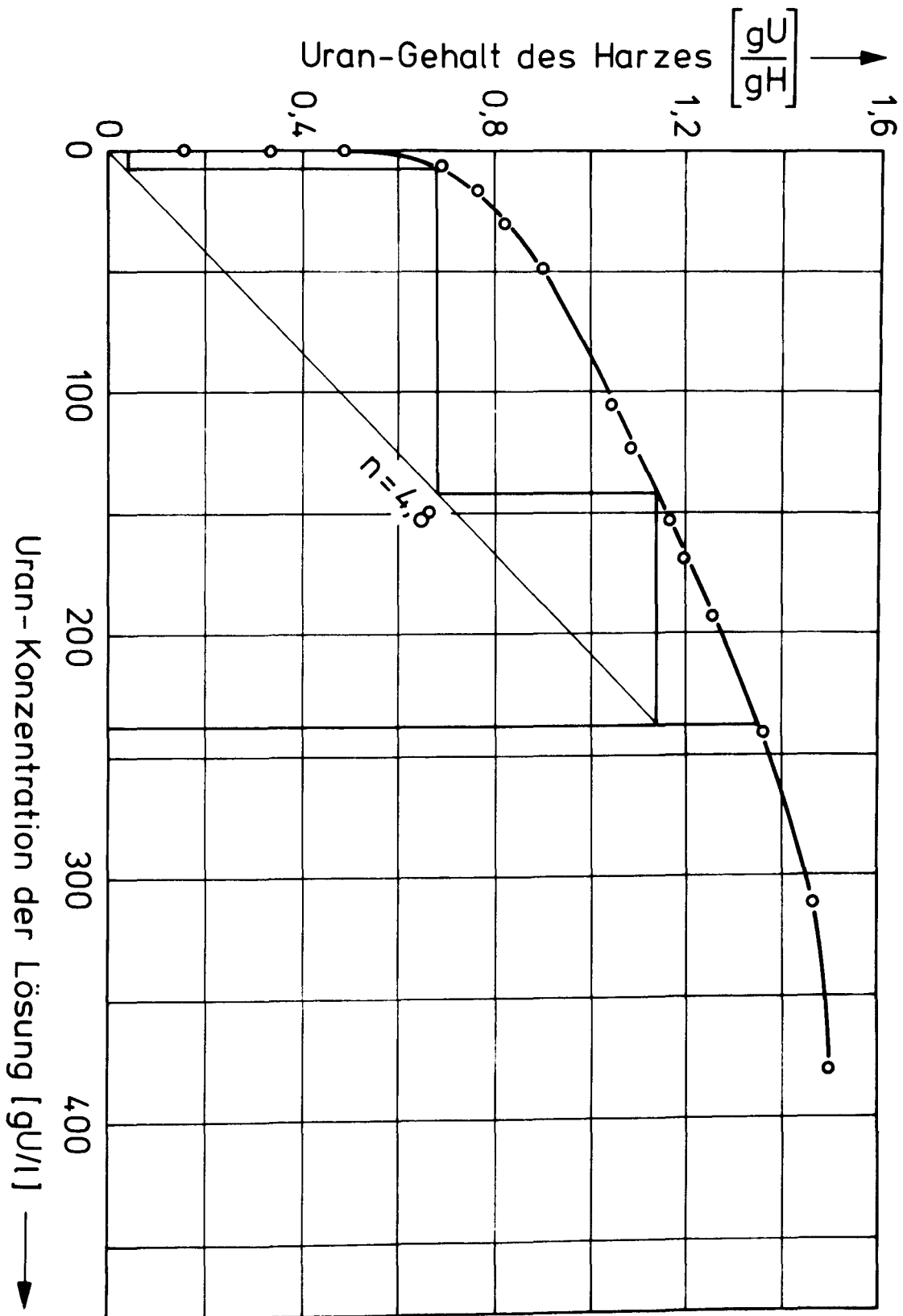


Abb. 6.6: Gleichgewichtskurve

Kerne. Für sehr kleine Lösungskonzentrationen ( $c < 100 \text{ mg/ml}$ ) wurden dagegen geringe Beladungen analysiert. Dies ist wahrscheinlich auf die stufenweisen und über einen ausgesprochen langen Zeitraum durchgeführten Beladungen zurückzuführen, die der Kurve in der Abb. 6.5 zugrunde liegen.

Die Gleichgewichtskurve zeigt die hohe Neigung des Ionenaustauschers aus einer Uranylнитrat-Lösung mit geeignetem pH-Wert  $\text{UO}_2^{++}$ -Ionen zu binden. Bis zu einer Beladung von  $Y = 0,8 \text{ g Uran/g Harz}$  werden praktisch alle  $\text{UO}_2^{++}$ -Ionen vom Harz aus der Lösung entnommen. Diese Beladung ist bereits halb so hoch wie die maximale Beladung. Erst oberhalb von  $Y = 0,8$  ist eine allmähliche Sättigung des Harzes zu beobachten. Der Bereich der Harzsättigung überstreicht bezüglich der Lösungskonzentration die weite Spanne von  $0 \sim c < 320 \text{ mg/ml}$ . Bei der Lösungskonzentration von etwa  $350 \text{ mg/ml}$  ( $\sim 1,5 \text{ mol/l}$ ) erreicht das Harz die maximale Beladung von  $Y = 1,5 \text{ g Uran/g Harz}$ . Für eine Lösungskonzentration die  $1,5 \text{ mol/l}$  übersteigt sind sinnvolle Arbeitsbedingungen nicht mehr gegeben. Um z. B. bei einer  $2 \text{ M}$ -Lösung eine Fällung zu vermeiden, darf einerseits der pH-Wert nicht höher als 1,8 sein, andererseits ist bei dieser Säurekonzentration wahrscheinlich keine gesicherte Beladung gegeben. Getrocknete Kerne, die bei solch hohen Konzentrationen beladen wurden, zeigten Inhomogenitäten, und zwar waren unter dem Mikroskop Kerne zu erkennen, welche offensichtlich eine geringere Beladung hatten als der Durchschnitt und andere Kerne waren durch eingetrocknete Niederschlagsreste zusammengeklumpt.

## 7. BELADUNG IM GEGENSTROM

### 7.1 Versuchsaufbau

Im Beladungsschritt sollen die Harzkerne in einer Uranyl-nitratlösung möglichst vollkommen mit Uranylionen beladen werden. Ein Uranverlust ist dabei auf jeden Fall zu vermeiden.

Nach [6] wird beim Amminextraktions-Verfahren diese Beladung in einem Chargenbetrieb erreicht. Ein Harzkernbett wird dabei stetig von einer Uranylnitratlösung durchströmt. Der erforderliche Uranylnitratstrom muß durch einen aufwendigen äußeren Aufbereitungs- und Aufkonzentrierungsvorgang bereitgestellt werden.

Dieser Aufwand kann durch eine Beladung im Gegenstrom vermieden werden. Eine entsprechende Anlage für die Beladung der Harzkerne nach dem Verfahren der pH-Einstellung durch Ammoniakzugabe muß im wesentlichen die folgenden Funktionen erfüllen:

- Transport der Kerne und der Lösung in entgegengesetzter Richtung
- Umwälzen der Lösung und der Kerne, um den Stofftransport zu erhöhen und um evtl. Niederschläge rasch aufzulösen
- Zugabe von wäßriger Ammoniaklösung, um den der jeweiligen Lösungskonzentration entsprechenden maximalen pH-Wert einzustellen
- Heizung der Beladungszone.

Im weiteren müssen die Gesichtspunkte eines zukünftigen Heißzellenbetriebs beachtet werden, welcher zusätzliche Forderungen an die Anlage stellt:

- Fernbedienbarkeit
- einfache Bauart bei Vermeidung von bewegten Teilen
- raumsparender Aufbau
- minimaler Wartungsaufwand bzw. wartungsfrei

Da in der Anlage Spaltstoff hoher Konzentration gehandhabt werden soll, müssen alle Gefäße der Anlage bezüglich der nuklearen Kritikalität

- geometrisch sicher  
gebaut werden.

Unter den genannten Gesichtspunkten wurde eine Mehrstufenanlage konzipiert, die aus der in Reihe-Schaltung von einzelnen Beladungszellen zu einer Beladungskaskade besteht. Ein besonderes Problem bildete dabei der erforderliche Transport von feuchten Harzkernen, zwischen den Zellen, welcher praktisch nur durch eine hydraulische Förderung erreicht werden kann.

Zunächst wurde eine einzelne Zelle gebaut und erprobt. Ihr Aufbau ist in der Skizze der Abb. 7.1 wiedergegeben; eine Zelle im Betrieb zeigt die Abb. 7.2. Der Reaktionsraum der Zelle ist ein senkrecht stehendes Glasrohr von 50 mm Durchmesser und 150 mm Länge. Durch einen oberen Einlaßstutzen können die Kerne zusammen mit der Lösung eingegeben und durch den unteren Dreiwegehahn entnommen werden. Die Umwälzung der Kerne während der Beladung erfolgt mittels Preßluft, die nach entsprechender Umschaltung durch den Dreiwegehahn von unten in den Reaktionsraum einströmt. Die mittlere Bohrung des Dreiwegehahn-Kükens ist zu diesem Zweck mit einer Glasfritte verschlossen. Ein spezielles Rührwerk wird durch diese Arbeitsweise vermieden. Sie hat sich auch im Hinblick auf die schonende Behandlung der Kerne sehr bewährt. Selbst bei einer hohen Arbeitstemperatur von 80°C entstand kein Abrieb. Im weiteren wird die Glasfritte als Filter beim Absaugen der Lösung von den Kernen nach der Beladung benutzt.

Der untere Teil der Zelle hat einen Doppelmantel. Durch ihn kann die Zelle mit einem Heizfluid auf die Arbeitstemperatur erwärmt werden. Eine Anzahl von Stutzen im oberen Teil der Zelle dient für die Zudosierung der Ammoniaklösung, für die Aufnahme einer pH-Elektrode und eines Thermometers sowie für den Austritt der Rührluft und den Anschluß an eine Saugpumpe.

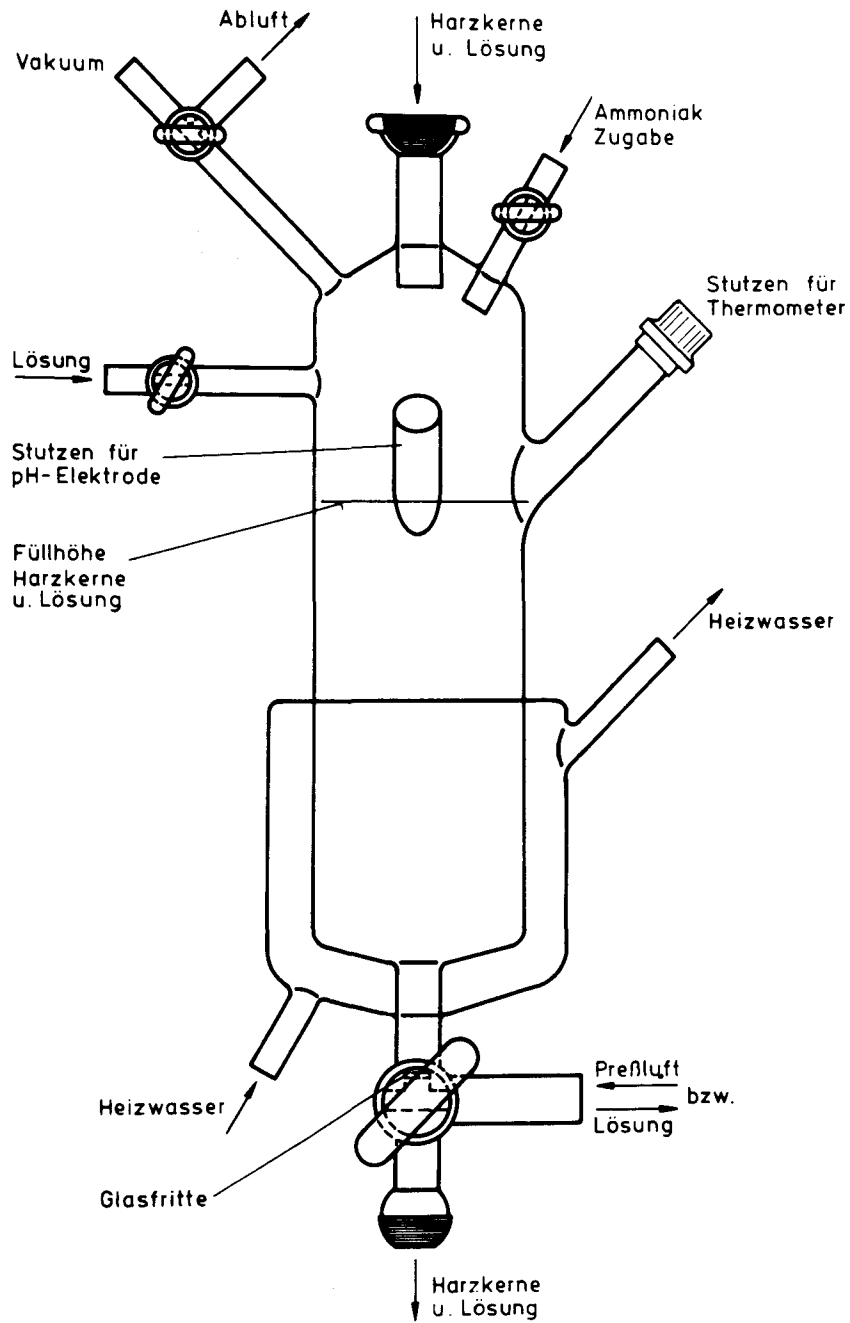


Abb. 7.1: Aufbau einer einzelnen Zelle

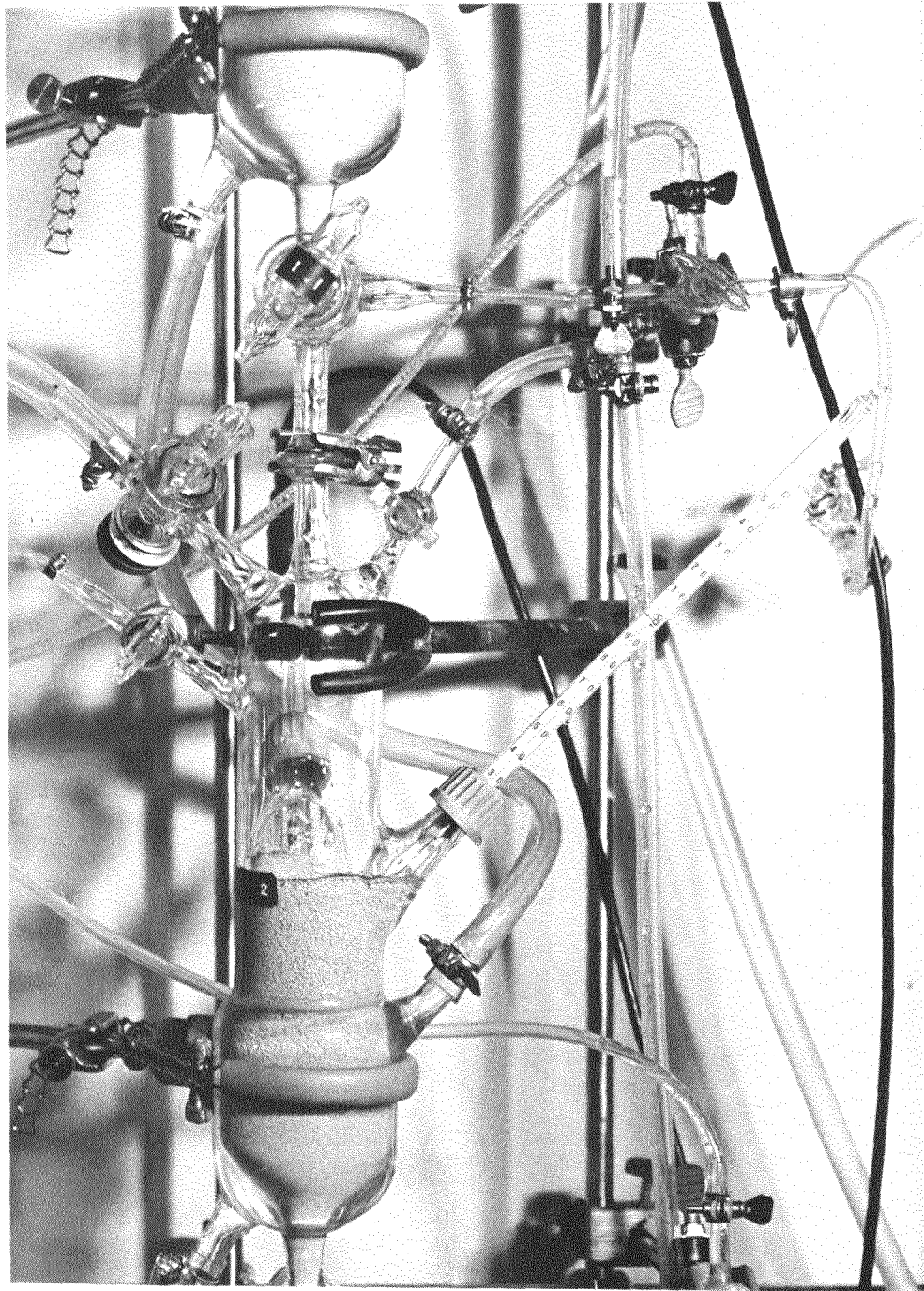


Abb. 7.2:    Eine Zelle im Betrieb

Die Abb. 7.3 zeigt das Fließbild für die Zusammenkopplung von vier Beladungszellen zu einer Beladungskaskade; Abb. 7.4 zeigt die Kaskade. Die zu beladenden Kerne durchwandern während der Beladung stufenweise die Kaskade von oben nach unten, die Lösung steigt diesen entgegen stufenweise von unten nach oben. Dies wird dadurch erreicht, daß nach einem Beladungsvorgang zunächst die Kerne zusammen mit der Lösung eine Stufe nach unten abgelassen werden und dann die Lösung alleine zwei Stufen nach oben gesaugt wird.

Im einzelnen läuft dieser Transport- und Ladevorgang - nach der Einstellung des Stoffaustausch-Gleichgewichts in den Zellen - wie folgt ab:

Als erstes werden die Kerne durch entsprechendes Umschalten der Dreiwegehähne mit der Lösung nacheinander jeweils eine Stufe tiefer gespült. Der Inhalt der untersten Stufe fließt dabei in einen Auffangbehälter. In die dann leere oberste Zelle werden mittels Wasser frische Kerne eingespült und dieses Wasser sowie die verbrauchte Lösung aus der Zelle darunter werden zusammen abgesaugt. Nun werden alle restlichen Lösungen durch eine äußere Leitung jeweils zwei Stufen höher gesaugt und in die unterste Zelle wird frische konzentrierte Uranyl-nitratlösung eingelassen. Im Auffangbehälter befinden sich nach diesem Ladevorgang die mit Uranylionen beladenen, abgesaugten Harzkerne; sie werden in einem Trockenschrank getrocknet. Der Auffangbehälter dient dabei als Trockengefäß. An der Beladungskaskade wird er durch einen weiteren leeren Auffangbehälter ersetzt. Die Kaskade ist damit bereit für einen weiteren Beladungsvorgang.

Der Beladungsvorgang in den einzelnen Zellen selbst läuft analog der chargenweisen Beladung von Harzkernen mit Uranylionen ab. Bei einer Temperatur von  $70^{\circ}\text{C}$  und unter leichtem Umrühren wird wäßrige Ammoniaklösung in die Zelle eingetropft bis der zu der jeweiligen Uranylkonzentration maximale pH-Wert erreicht wird.



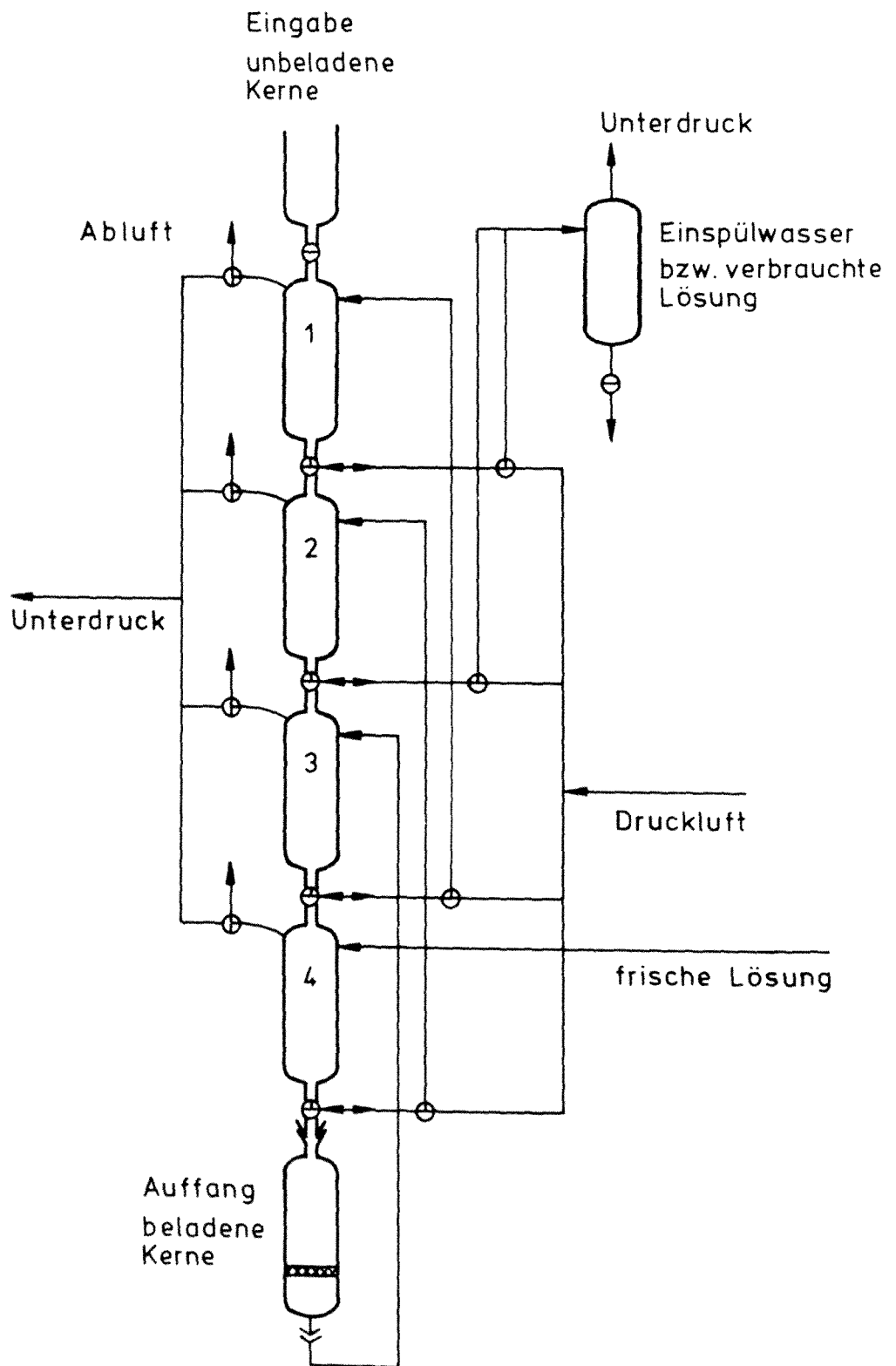


Abb. 7.3: Fließbild für die Zusammenkopplung von vier Beladungszellen zu einer Beladungskaskade

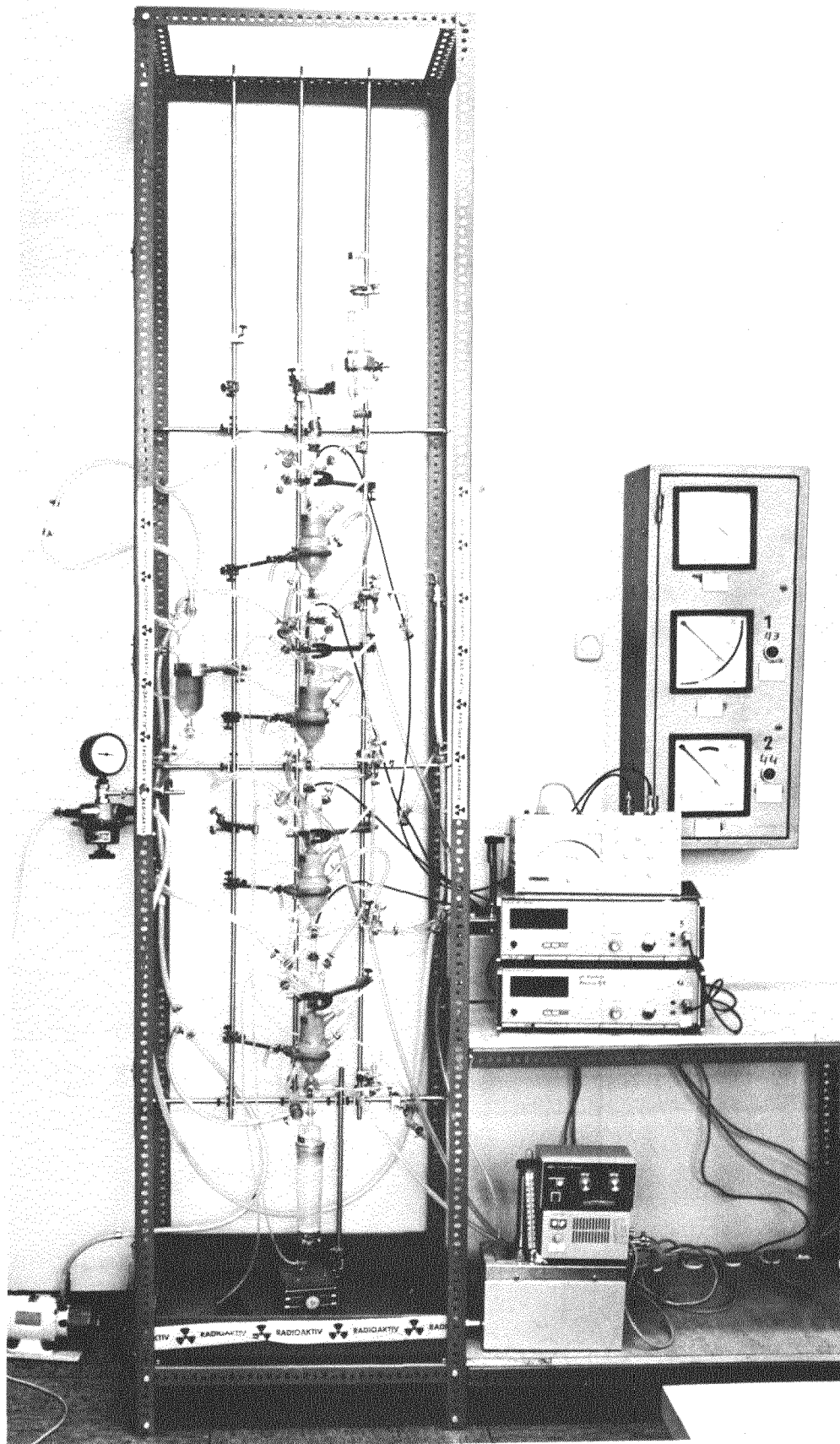


Abb. 7.4: Die Kaskade

## 7.2 Auslegung der Kaskade

### 7.2.1 Bestimmung der Stufenanzahl

Die Anzahl der für einen bestimmten Beladungseffekt erforderlichen Stufen ergibt sich aus der Stufenkonstruktion zwischen der Gleichgewichtslinie und der Betriebsgeraden im Beladungsdiagramm (McCabe-Thiele-Diagramm). Der Verlauf der Betriebsgeraden folgt aus einer Teilbilanz um den oberen Kaskadenteil (siehe Abb. 7.5).

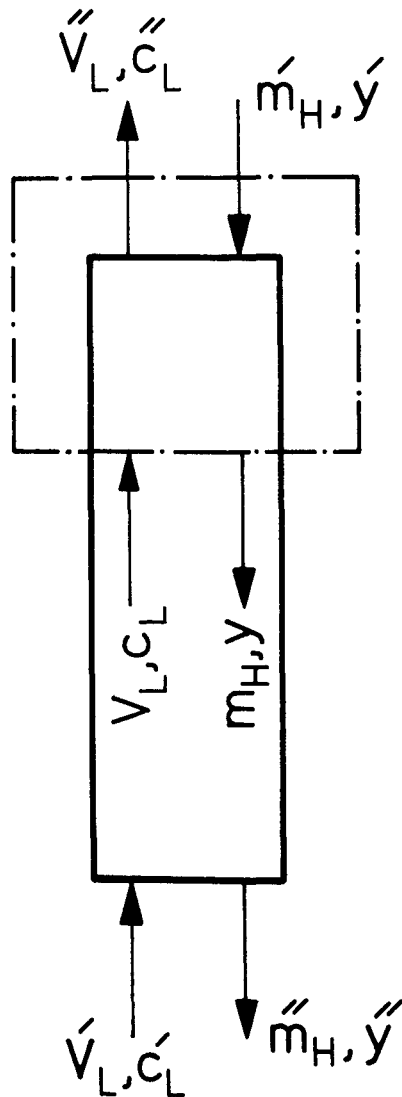


Abb. 7.5: Uranbilanz am oberen Kaskadenteil

$$-V_L'' \cdot c_L'' + m_H' \cdot Y' + V_L \cdot c_L - m_H Y = 0 \quad (7.1)$$

mit  $Y' = 0$  (unbeladene Kerne) folgt daraus die Bilanz bzw. Betriebskurve zu:

$$Y = \frac{V_L}{m_H} c_L - \frac{V_L'' \cdot c_L''}{m_H} \quad (7.2)$$

Die reine Harzmasse  $m_H$  ist längs der Kaskade konstant. Für das Lösungsvolumen  $V_L$  ist dies nicht ohne weiteres gegeben. Das Lösungsvolumen in den einzelnen Zellen wird durch die Zugabe der wäßrigen Ammoniaklösung erhöht. Diese Volumenzunahme wird jedoch in etwa kompensiert durch den Wasserdampf der mit der Rührluft die Zellen verläßt. Dadurch und durch das Quellen der Harzkerne treten beim Betrieb der Kaskade Schwankungen im Füllstand der Zellen auf, die je nach Zelle und je nach den Betriebsbedingungen unterschiedlich sind. Bei den Laborversuchen umfaßten die Schwankungen einen Bereich von - 5 % bis + 10 % des Lösungsvolumens. Bleibt diese Volumenschwankung unberücksichtigt, d. h.  $V_L'' = V_L = \text{konst.}$ , so vereinfacht sich die Betriebskurve (1) zu einer Betriebsgeraden:

$$Y = \frac{V_L}{m_H} (c_L - c_L'') \quad (7.3)$$

Aus dieser Gleichung folgt mit der Bedingung  $c_L = c_L'$  für  $Y = Y''$  die Endbeladung  $Y''$  der Harzkerne zu

$$Y'' = \frac{V_L}{m_H} (c_L' - c_L'') \quad (7.4)$$

Dies entspricht einer Gesamturanbilanz über die Kaskade.

Die Abb. 7.6 zeigt zur Verdeutlichung ein Betriebsdiagramm mit Gleichgewichtskurve, Betriebsgeraden nach Gleichung (7.4) und Stufenkonstruktion. Die eingezeichneten drei Stufen entsprechen drei theoretischen Beladungseinheiten. Im vorliegenden Fall entspricht die Anzahl der Stufen den tatsächlich

erforderlichen Beladungseinheiten, weil durch eine ausreichende Verweilzeit der Kerne in den Zellen praktisch die Gleichgewichtseinstellung erreicht wird.

Die Steigung der Betriebsgeraden wird durch das Verhältnis von Lösungsvolumen  $V_L$  zu Masse der reinen trockenen Harzkerne  $m_H$  bestimmt, d. h. dieses Mengenverhältnis muß so gewählt werden, daß bei gegebener Lösungseingangskonzentration  $c_L'$  und geforderter Restkonzentration in der Lösung  $c_L''$  die gewünschte Endbeladung  $Y''$  der Harzkerne erreicht wird.

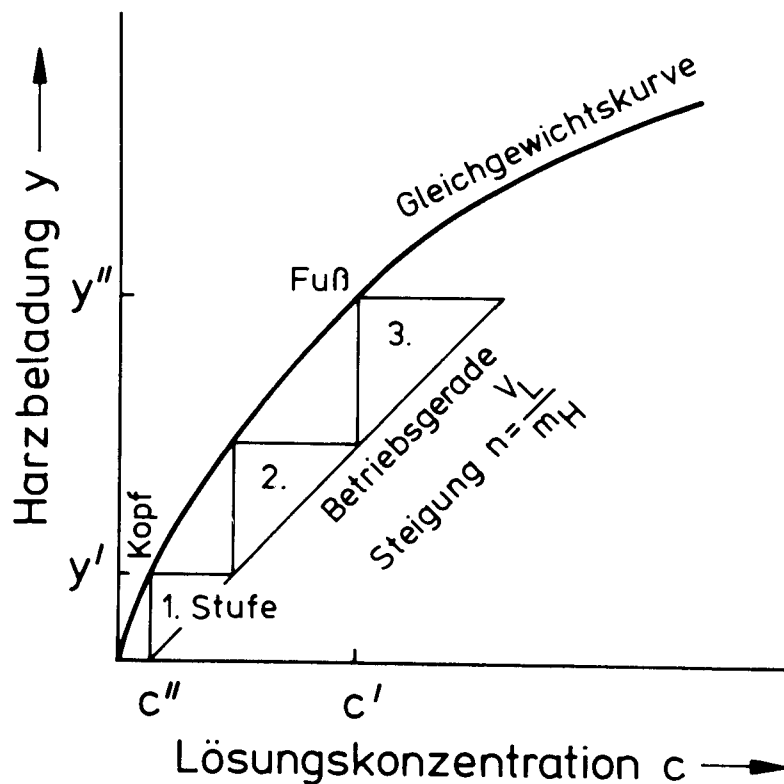


Abb. 7.6: Prinzipielles Betriebsdiagramm für eine dreistufige Beladungskaskade

### 7.2.2 Durchsatz der Kaskade und Bestimmung der Zellengröße

Der Durchsatz der Kaskade ist durch die Masse der Harzkerne und durch die Dauer eines Beladungszyklus gegeben. Diese Zeitspanne setzt sich zusammen aus der reinen Beladungszeit und der Zeit für die Transportvorgänge. Da nun die erforderliche Verweilzeit der Kerne in einer Zelle aus der Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung folgt, kann der Durchsatz einer Kaskade praktisch durch die Menge der Harzkerne pro Zelle bestimmt werden.

Aus der Menge der Harzkerne wiederum berechnet sich das erforderliche Zellenvolumen nach der folgenden Bestimmungsgleichung:

$$V_{\text{ges}} = \left(n + \frac{1-\epsilon}{\varphi}\right) m_H \quad (7.5)$$

Die Gleichung wurde aus dem Ansatz  $V_{\text{ges}} = V_L + V_{H,\text{sed}} - V_Z$  abgeleitet. Die Abkürzungen haben dabei die folgende Bedeutung:

$V_{\text{ges}}$  = gesamtes Reaktionsvolumen

$V_L$  = Lösungsvolumen

$V_{H,\text{sed}}$  = Schüttvolumen der feuchten, sedimentierten Harzkerne

$V_Z$  = Zwischenkornvolumen der feuchten Harzkerne

$\epsilon$  =  $V_Z/V_{H,\text{sed}}$  = Zwischenkornanteil ( $\epsilon = 0,15$  für das verwendete Duolite C-464)

$\varphi$  =  $m_H/V_{H,\text{sed}}$  = Verhältnis der Masse der bei 110°C getrockneten Harzkerne zu Volumen der feuchten, sedimentierten Harzkerne ( $\varphi = 0,325$  g/ml für Duolite C-464)

$n$  =  $V_L/m_H$  = Mengenverhältnis in der Zelle (Steigung der Betriebsgeraden)

### 7.3 Versuchsergebnisse

Die im Abschnitt 7.1 beschriebene Kaskade wurde in mehreren Versuchsläufen erprobt. Im Ganzen wurden dabei etwa 10 l Harzkerne beladen; ein Versuchslauf umfaßte bis zu 10 Beladungszyklen. Der Betrieb der Anlage verlief vollkommen störungsfrei, so daß eine Weiterentwicklung für den Heißzellen-Einsatz unproblematisch erscheint.

Beim Betrieb der Kaskade mit zunächst in allen Zellen unbeladenem Harz trat ungefähr nach dem 5. Zyklus der stationäre Betrieb der Kaskade ein, d. h. ab dem 6. Zyklus war die Beladung der austretenden Harzkerne hinreichend konstant. Um diesen Einlaufvorgang zu beschleunigen bzw. ganz zu vermeiden, wurden meist - je nach Stufe - teilweise beladene Kerne und entsprechend teilweise entladene Lösungen in die Zellen eingesetzt. Mit Hilfe der Gleichgewichtslinie können die hierfür erforderlichen Konzentrationen bestimmt werden (siehe 7.3.1).

Im folgenden sind die wesentlichen Daten eines Versuchs wiedergegeben, der neun Beladungszyklen umfaßte:

Beladungsdauer pro Zyklus:	30 min
Zyklusdauer:	40 min
Beladungstemperatur:	70°C

#### Eingabe pro Zyklus

unterste Stufe: 160 ml Uranylнитratlösung, 1 mol/l  
oberste Stufe: 100 ml feuchte, abgesaugte Harzkerne  
( $\hat{=}$  33 g trockene Kerne)  
Harztyp: H<sup>+</sup>-Form, Duolite C-464,  
0,4 - 0,6 mm Ø

#### Ausgang pro Zyklus (Mittelwert)

unterste Stufe: 120 g feuchte, abgesaugte Harzkerne  
 $\hat{=}$  85 g trockene Kerne

oberste Stufe: ~ 170 ml Lösung mit  $1,8 \text{ mol NO}_3^-/1$ ,  
 Urangehalt  $< 0,01 \text{ mol/l}$   
 (unter der Meßgrenze)

Die weiteren Betriebsdaten für den letzten Beladungszyklus des Versuchs und die Analysenergebnisse der Zelleninhalte nach diesem letzten Zyklus sind in der Tabelle 7.1 zusammengefaßt. Die Abb. 7.7 zeigt das Beladungsdiagramm für den Versuch. Die eingetragenen Werte sind die Konzentrationen für Lösung und Harzkerne im Stoffaustausch-Gleichgewicht nach dem letzten Zyklus.

Zellen-Nummer	1 (oben)	2	3	4 (unten)
pH-Wert vor Beladung	2,1	1,2	0,82	1,87
pH-Wert nach Beladung	3,3	4,0	2,45	2,35
Ammoniakzugabe während der Beladung [ml] (konz.Lös.)	1	4	12,5	8
Lösungs-Volumen nach Beladung [ml]	180	170	165	180
U-Konzentration der Lösung [mgU/ml]	0	0	36,9	186,2
$\text{NO}_3^-$ -Konzentration der Lösung [mol/l]	1,8	2,0	2,6	3,0
Masse getr. bel. Harz [g]	38,2	45,3	72,1	86,9
U-Masse im Harz [g]	0	5,3	27,2	38,6
U-Konzentration im Harz [gU/g tr. Harz]	0	0,16	0,818	1,15
$\text{NO}_3^-$ -Gehalt im Harz [mol $\text{NO}_3^-$ /molU]	-	-	-	0,4

Tab. 7.1: Betriebsdaten für die Beladungskaskade



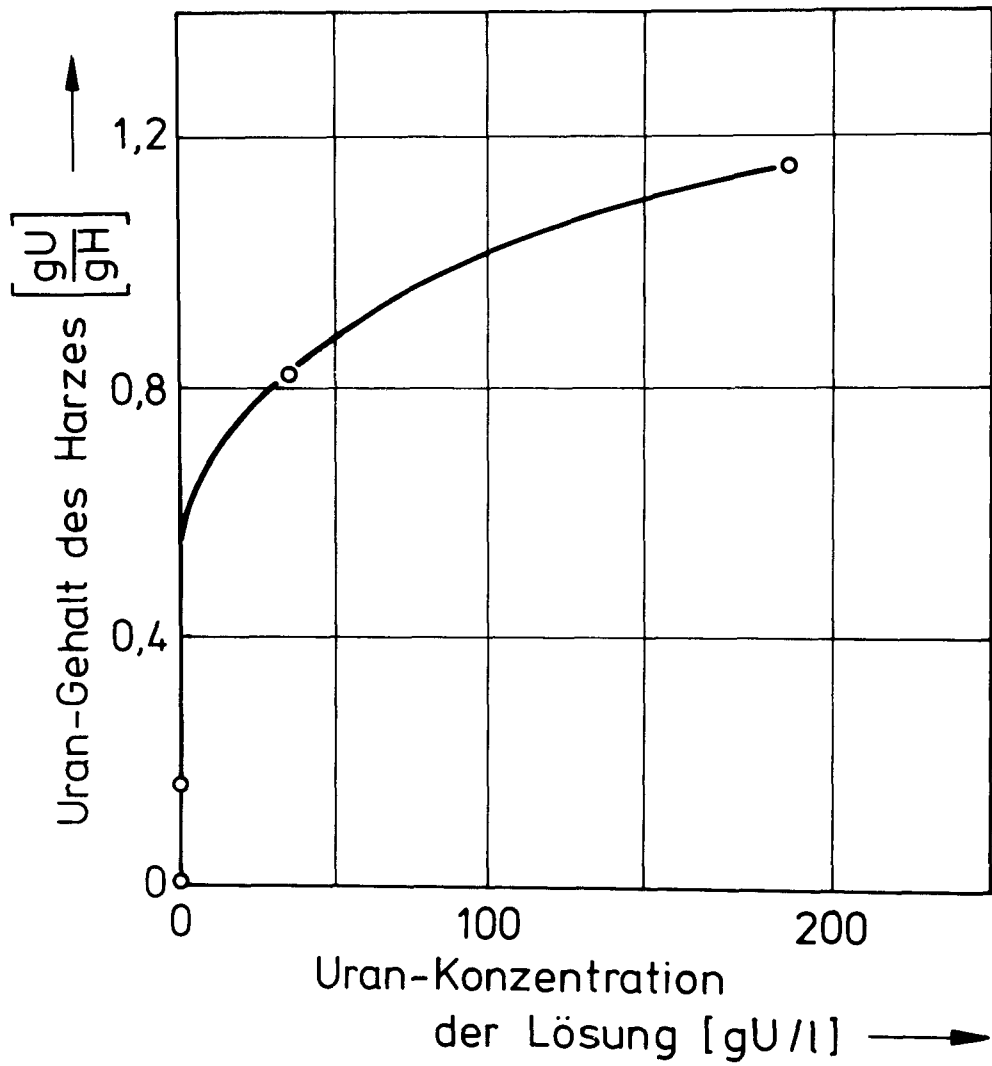


Abb. 7.7: Beladungsdiagramm für den Versuch in der Kaskade

7.3.1 Berechnung der Konzentration der in eine Stufe eintretenden Uranylnitratlösung über die gemessenen Gleichgewichtskonzentrationen

$V_L$  Volumen des Uranylnitrats vor der Beladung ml

$C_O$  Konzentration der eintretenden Uranylnitratlösung gU/l

$m_H$  die Masse der bei 110°C getrockneten Harzkerne gH

$Y_O$  Anfangskonzentration des Urans im Harz

$$\left[ \frac{\text{Masse des Urans}}{\text{Masse des unbeladenen bei 110°C getrockneten Harzes}} \right] \frac{\text{gU}}{\text{gH}}$$

$V_W$  Volumen des Wassers zwischen den Kernen ml

$X_W$  Anfangskonzentration des Urans im Zwischenkornwasser  $\frac{\text{gU}}{\text{l}}$

$C_G$  Konzentration der Uranylnitratlösung im Gleichgewicht  $\frac{\text{gU}}{\text{l}}$

$Y_G$  Konzentration des Urans im Harz bei Gleichgewicht  $\frac{\text{gU}}{\text{gH}}$

$X_G$  Konzentration des Urans im Zwischenkornwasser bei Gleichgewicht  $\frac{\text{gU}}{\text{l}}$

Uranbilanz

$$V_L C_O + m_H Y_O + V_W X_W = V_L C_G + m_H Y_G + V_W X_G$$

für reine Kerne und Vernachlässigung von  $V_W$

$$V_W = 0 \quad Y_O = 0$$

daraus folgt

$$V_L C_O = V_L C_G + m_H Y_G \quad C_O = C_G + \frac{m_H}{V_L} Y_G$$

für  $V_L = 160$  ml

$$m_H = 33 \text{ g}$$

$C_G, Y_G$  aus Gleichgewichtsdigramm

Stufe	$C_G$ mgU/ml	$Y_G$ mgU/mgH	$C_o$ mg/ml	$C_o$ mol/l	$C_o$ gewählt mole/l
4	101	1100	327	1,38	1,4
3	12,5	720	162	0,68	0,7
2	3	100	23,6	0,10	0,1
1	0	0	0	0	0

Tab. 7.2: Die Konzentration der in eine Stufe eintretenden Uranylнитratlösung über die gemessenen Gleichgewichtskonzentrationen

## 8. BEHANDLUNG DER BELADENEN HARZKERNE

### 8.1 Waschen

Die Harzmatrix der beladenen Kerne enthält neben den  $\text{UO}_2^{++}$ -Ionen und dem  $\text{H}_2\text{O}$  auch  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Grundsätzlich können diese Kerne ohne zu waschen direkt den Wärmebehandlungen - Trocknen, Verkoken und Oxikarbidbildung - zugeführt werden. Um jedoch den Stickstoffgehalt in den Kernen zu reduzieren, wäre es denkbar, die Kerne durch Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  von den Stickstoffträgern  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{NH}_4^+$  zu befreien. Dabei muß jedoch gerechnet werden, daß der nicht fest gebundene Teil der  $\text{UO}_2^{++}$ -Ionen ebenfalls abgewaschen und somit die Beladung verringert wird (siehe Kapitel 3.4.2.2).

Um diese Frage zu klären, wurden getrocknete und ungetrocknete beladene Harzkerne gewaschen und die abgewaschenen Stoffmengen registriert. Danach ergab sich bei vollkommen nitratfrei-gewaschenen Kernen ein Uranverlust von etwa 25 %. Dagegen ist der Gewichtsanteil des Urans nach dem Waschen im Harz unverändert, da neben dem Uran auch  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ausgewaschen wird. Die Tabelle 8.1 zeigt die Versuchsergebnisse.

### 8.2 Trocknen

Vor der eigentlichen Hochtemperaturbehandlung werden die aus dem Beladungsbad herausfiltrierten Harzkerne üblicherweise bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet. Bis zu dieser Temperatur verlieren die Kerne nur  $\text{H}_2\text{O}$ , ohne daß eine Zersetzungs- oder Umsetzungsreaktion eintritt. Allerdings ist diese Trocknung nicht reversibel, d. h. die Kerne können nicht mehr durch Quellen in  $\text{H}_2\text{O}$  auf den Ausgangs-Wassergehalt zurückgebracht werden.

Bestimmungen	Waschen vor Trocknung	Waschen nach Trocknung
Urangehalt der eingesetzten Kerne [g U/g beladenes getrocknetes Harz]	0,44	0,44
Urangehalt der gewaschenen Kerne [g Uran/g beladenes getrocknetes Harz]	0,43	0,44
Uranverlust [%]	24	28
ausgewaschene Nitratmenge bezogen auf Uranverlust [mol $\text{NO}_3^-$ /mol U]	1,52	1,77
ausgewaschene Nitratmenge bezogen auf Uran in den ungewaschenen Partikeln [mol $\text{NO}_3^-$ /mol U]	0,41	0,38

Tab. 8.1: Uranverlust bei vollkommen nitratfrei gewaschenen Harzkernen

In den vorliegenden Versuchen wurden die Kerne jeweils in einem offenen Gefäß im Trockenschrank bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet. Die Trockenzeit war in der Regel 4 h. Um ein ungefähres Maß für die erforderliche Trockenzeit zu haben, wurden 40 ml (Sedimentationsvolumen) reines, feuchtes Harz Duolite C-464 im Trockenschrank bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet und dabei die Gewichtsabnahme gemessen. Das feuchte Harz hatte ein Ausgangsgewicht von 37 g und erreichte nach 2 h das Endgewicht von 13 g. Abb. 8.1 zeigt den Verlauf der Gewichtsabnahme. Die Schüttdichte der feuchten Kerne war  $\rho_f = 0,92 \text{ g/ml}$  und die der getrockneten Kerne war  $\rho_t = 0,72 \text{ g/ml}$ .

Der Gewichtsverlust beim Trocknen beladener Harzkerne ist von der Beladungshöhe abhängig. Die Abb. 8.2 zeigt diesen Zusammenhang.

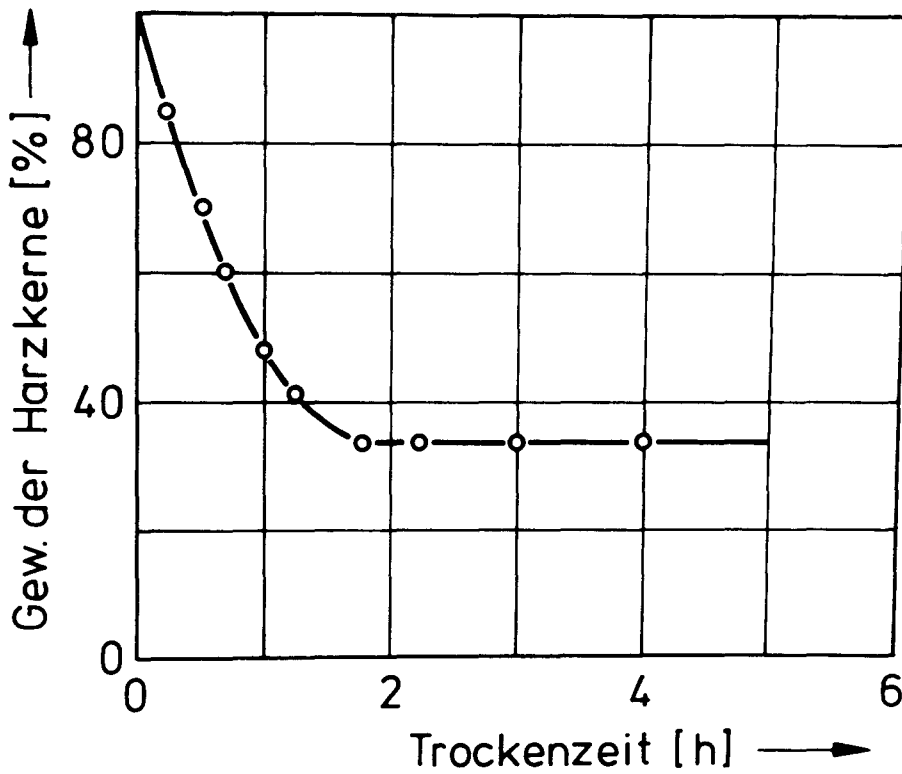


Abb. 8.1: Prozent-Gewichtsabnahme beim Trocknen von 40 ml Duolite C-464 im Trockenschrank bei 110°C

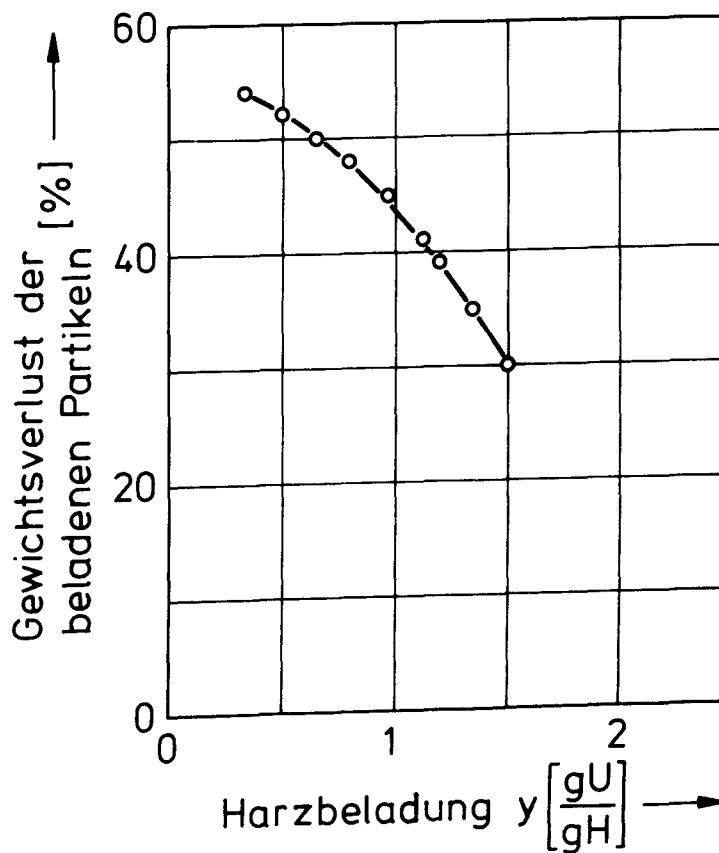


Abb. 8.2: Die gemessenen Gewichtsverluste der beladenen Partikeln nach dem Trocknen bei 110°C in Abhängigkeit von der Beladung

### 8.3 Verkoken

Nach dem Trocknen der Harzkerne wird ihre Harzmatrix durch eine Hochtemperaturbehandlung verkocht. Dabei werden die Kerne unter Schutzgas über einen Zeitraum von 6 h auf etwa 1000°C aufgeheizt. Das Produkt sind dann poröse Kerne aus Kohlenstoff in dem das Uran in Form von  $\text{UO}_2$  eingebettet ist. Die Kerne schrumpfen bei dieser Behandlung von z. B. 0,5 mm auf 0,32 mm (Abb. 8.3 bis 8.6). Die Anwesenheit von Schutzgas - in der Regel Argon - während der Harzverkokung ist erforderlich, damit der entstehende Kohlenstoff nicht verbrennt und das  $\text{UO}_2$  nicht zu  $\text{U}_3\text{O}_8$  oxidiert.

Die Verkokung erfolgte in einem Rohrofen, in dem die Harzkerne in Chargen von 10 bis 20 g mittels Quarzglas- oder Keramikschiffchen eingeführt wurden (Abb. 8.7). Zunächst wurde das Arbeitsrohr des Ofens mit Ar gespült und dann wurde der Ofen nach einem Temperaturprogramm hochgeheizt. Dabei wurde der Ofen zunächst auf eine Temperatur von 150°C gebracht und dann langsam mit 2°C/min bis auf 600°C gefahren. Ab diesem Temperaturpunkt konnte dann der Ofen wieder schneller auf die Endtemperatur von ungefähr 1000°C aufgeheizt werden.

Bei dieser Wärmebehandlung der beladenen Harzkerne kommt es zur Verkokung, d. h. zum thermischen Abbau des organischen, kohlenstoffreichen Harzgerüsts; sie ist mit einer intensiven Abgasentwicklung verbunden.

Zwischen 400 und 600°C erfolgt zusätzlich zum thermischen Abbau des Harzgerüsts auch noch die carbothermische Reduktion des U(VI) zum U(IV), welche durch den Kohlenstoff aus der Harzzersetzung bewirkt wird.

Der totale Gewichtsverlust bei der Verkokung der Harze beträgt 37,4 % bezogen auf das beladene getrocknete Harz (Duolite C-464).

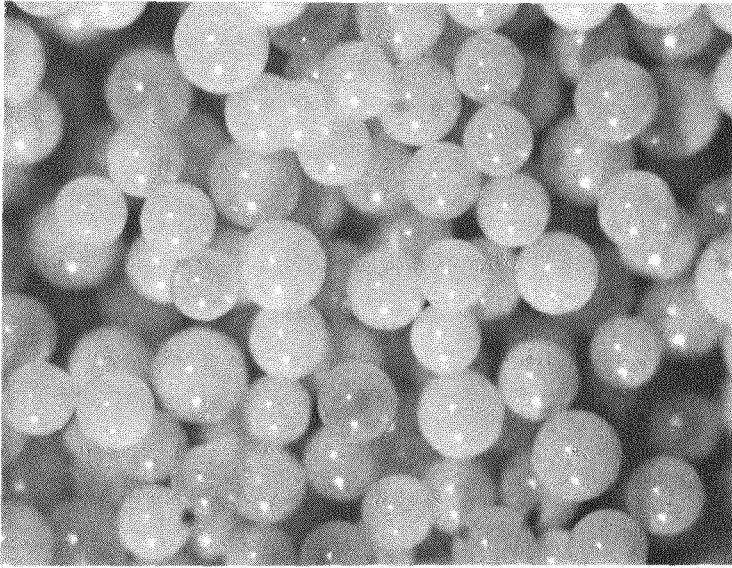


Abb. 8.3: unbeladene Kerne (angelieferter Zustand)

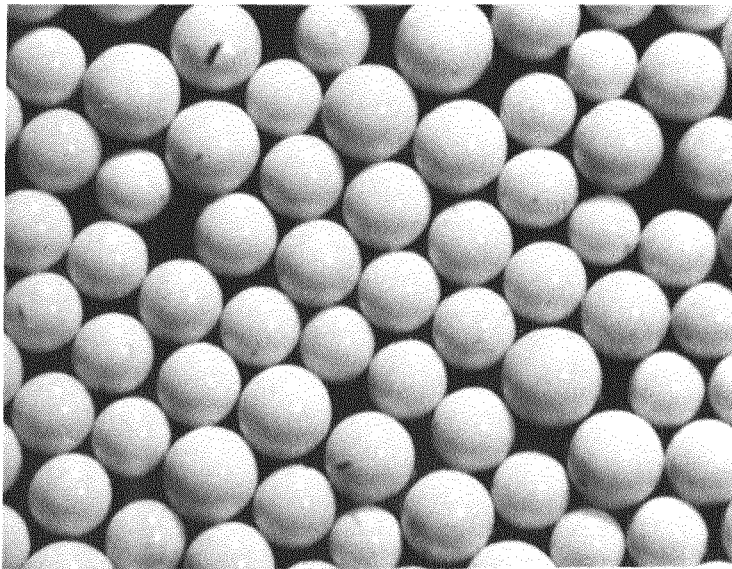


Abb. 8.4: getrocknete und beladene Kerne (Duolite C-464)



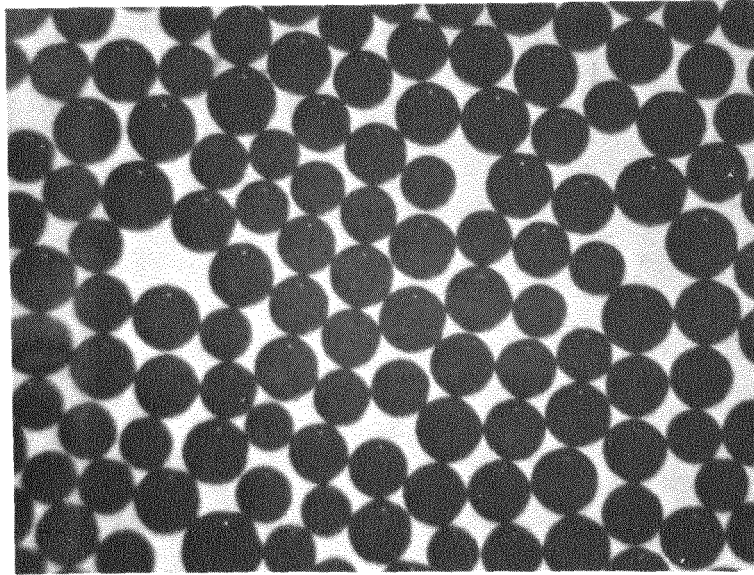


Abb. 8.5: gesinterte Kerne bei 1000°C (Duolite C-464)

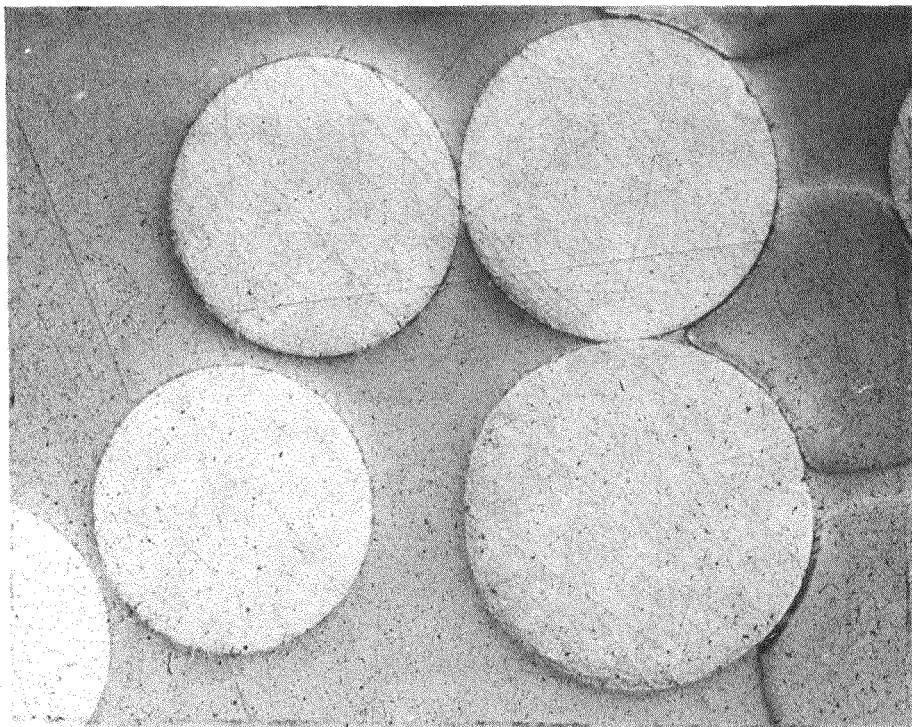


Abb. 8.6: Schliffbild der gesinterten Partikeln

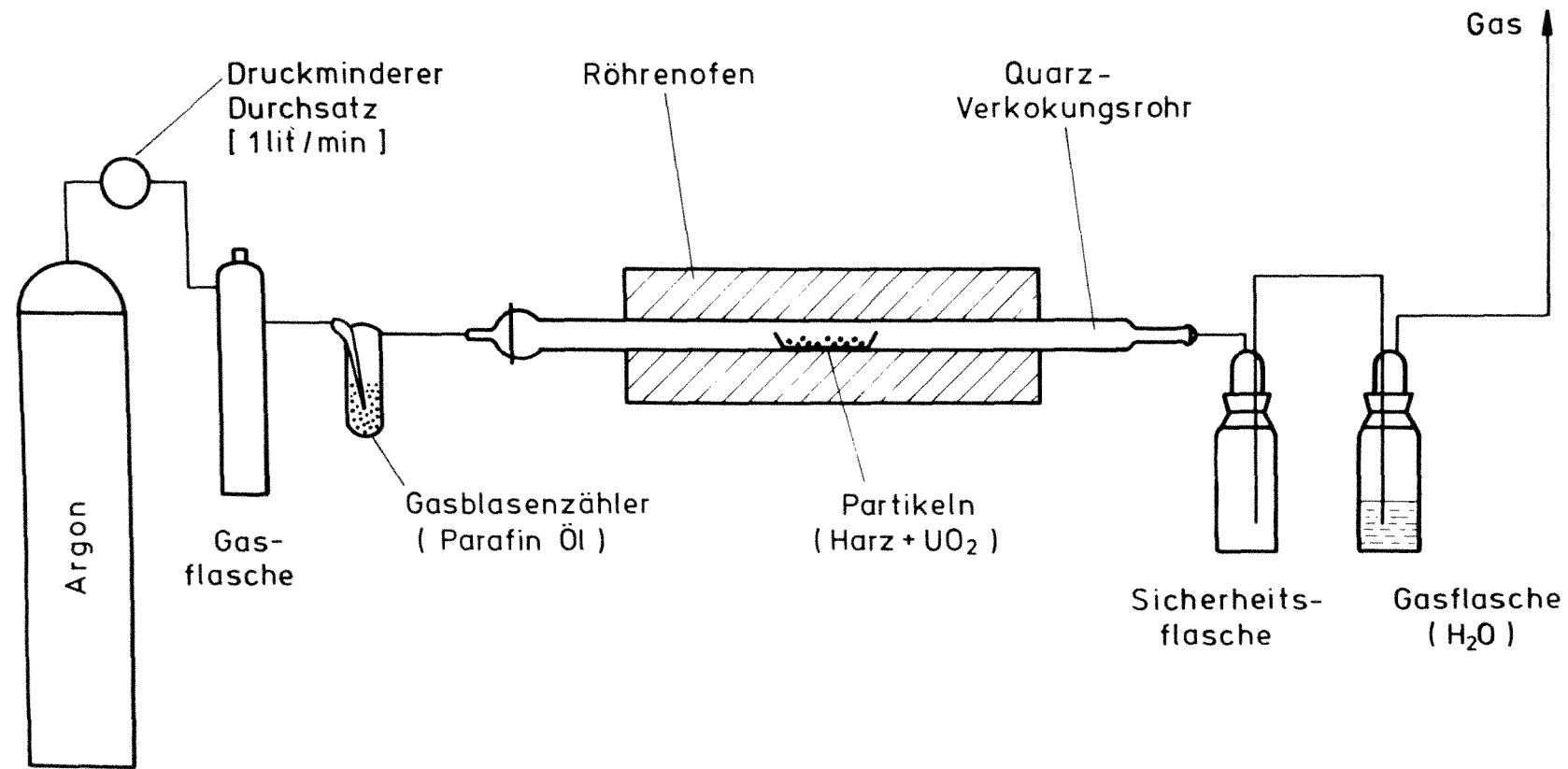


Abb. 8.7: Schematische Darstellung des Sinterversuches unter Argon

Metallographische Schliffproben der Kerne zeigen eine homogene Verteilung des Urans. Die Abb. 8.6 zeigt diese Proben. Der Urangehalt für gesinterte Harzkerne aus Duolite C-464, welche zu 47 Gew.-% beladen waren, wurde zu 70 Gew.-% ermittelt. Der Gewichtsverlust dieser Kerne bei zweistündigem Glühen an Luft bei 800°C im Muffelofen und damit der Gehalt an freiem Kohlenstoff wurde zu 20,8 % bestimmt.

Das C/U-Molverhältnis nach der Harzverkokung war 6,2. Dieser Kohlenstoffüberschuß dient dem  $\text{UO}_2$  als Reaktionspartner bei der Herstellung von UC- bzw.  $\text{UC}_x\text{O}_y$ -Partikeln.

Das C/O-Molverhältnis in den Kernen wurde zu 3,15 bestimmt.

#### 8.3.1 Differentialthermoanalyse (DTA)

Ändern sich in einem Material plötzlich die Bindungskräfte, welche seine atomaren bzw. molekularen Teilchen aufeinander ausüben, dann wird meist Wärmeenergie aufgenommen oder abgegeben. Das bedeutet, daß die Temperatur der Untersuchungsprobe vorübergehend merklich von der Umgebungstemperatur abweicht. Wärmetönungen werden durch differentialthermoanalytische Geräte registriert. Ihr Aufbau sei kurz beschrieben:

In einem Ofen befinden sich zwei symmetrisch angeordnete Probehalterungen. Die eine trägt die Probe, die andere eine Vergleichssubstanz, die in dem zu untersuchenden Temperaturbereich keine thermische Reaktion zeigt. Die Aufheiz- oder Abkühlungsgeschwindigkeit wird so geregelt, daß die Temperatur in der Vergleichssubstanz linear mit der Zeit ansteigt. Die Temperatur der Probe oder die Temperatur der Vergleichssubstanz und gleichzeitig die Temperaturdifferenz zwischen beiden werden mit Thermoelementen gemessen. Tritt nun in der Probe eine endotherme oder exotherme Reaktion auf, so wird die Temperatur der Probe unter oder über derjenigen der Vergleichssubstanz liegen. Trägt man die Temperaturdifferenz gegen die Temperatur auf, so erhält man ein Diagramm [20].

Die in neuer Zeit entwickelten DTA-Geräte sind sehr empfindlich und zeigen qualitativ auch Reaktionen mit geringen Wärmeeffekten an. Der quantitative Verlauf der Diagramme hängt aber wesentlich von der Aufheiz- oder Abkühlgeschwindigkeit und von der Konstruktion der Apparatur und der Korngröße der Probe ab [20].

### 8.3.2 Thermogravimetrie (TG)

Die Gewichtsveränderung einer Probe beim Erhitzen kann mit einer Thermowaage gemessen werden. Die Probe befindet sich in einem Tiegel, der an einer Waage hängt. Tiegel und Probe werden in einem Ofen mit vorgegebener Geschwindigkeit aufgeheizt. Das Gewicht der Probe wird als Funktion der Temperatur automatisch registriert. Die Abgabe von gasförmigen Produkten kann an der Gewichtsänderung erkannt werden [20].

Durch die bei der Aufheizung entstehenden Konvektionsströmungen der Gase können Kräfte auf die Waage übertragen werden, die die Massenanzeige verfälschen. Das ist besonders dann der Fall, wenn sich der Ofen unterhalb der Waage befindet. Deshalb wird die Schale mit der zu erhitzenden Probe meist seitlich oder oberhalb des Waagebalkens angeordnet. Andere apparative Probleme ergeben sich aus der Quantität und Qualität der Gasphase. Will man Reaktionen in einem bestimmten Gas (z. B.  $H_2$ ,  $CO$  oder  $O_2$ ) oder gar bei vermindertem Druck ablaufen lassen, so muß die Apparatur gasdicht sein; bei einem so großen Gerät ist das schwer zu erreichen. Entweichen bei der Zersetzung aggressive Gase die Metalle angreifen, z. B.  $Cl_2$ ,  $HCl$  oder  $SO_3$ , dann verbietet sich meist eine Metall-Konstruktion. In solchen Fällen verwendet man oft Quarzglas.

### 8.3.3 Differentialthermogravimetrie (DTG)

Sehr empfindlich ist die Differentialthermowaage. Das Gerät besteht im wesentlichen aus zwei gleichen Röhrenöfen und einer Waage. An den Schalen der Waage hängen zwei gleiche Tiegel, beide enthalten die gleiche Menge der zu untersuchenden Substanz. Die Öfen wurden allmählich auf höhere Temperaturen erhitzt. Dabei wird die Temperatur des einen Ofens immer  $4^{\circ}\text{C}$  tiefer gehalten als diejenige des anderen. Der Ausschlag der Waage, der automatisch registriert wird, ist proportional der Gewichtsdivergenz zwischen der Probe bei  $T$  und bei  $T + 4^{\circ}\text{C}$ . Damit liefert die Apparatur aber ein differenziertes Thermogramm.

Da für die hier durchzuführenden Versuche keine DTG-Apparatur zur Verfügung stand, mußte eine DTG-Kurve auf graphischem Wege aus der TG-Kurve gewonnen werden.

### 8.3.4 DTA- und TG-Untersuchungen an Harzkerne

Mit Hilfe der Differentialthermalanalyse und der Thermogravimetrie konnten wichtige Erkenntnisse über das Verhalten trockener Kerne während der Wärmebehandlung gewonnen werden.

Abb. 8.8 zeigt zwei der aufgenommenen TG- und DTA-Kurven sowie die aus der TG graphisch ermittelte DTG-Kurve. Nach DTA-Messungen konnten im wesentlichen drei Zersetzungsstufen des Harzabbaus festgestellt werden.

Die erste Zersetzungsstufe ist einem Dehydratisierungsvorgang zuzuschreiben. In dieser Stufe tritt das noch in den Partikeln befindliche Wasser aus, und zwar hauptsächlich zwischen  $100$  und  $200^{\circ}\text{C}$ . Dies ist durch einen endothermen Peak in der DTA-Aufnahme gekennzeichnet. Der Gewichtsverlust bei dieser Wasserabspaltung beträgt, bezogen auf die bei  $110^{\circ}\text{C}$  getrockneten Harzkerne, maximal 10 %. Bei  $150^{\circ}\text{C}$  kommt es zur thermischen Zersetzung des Ammoniumnitrats zu  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

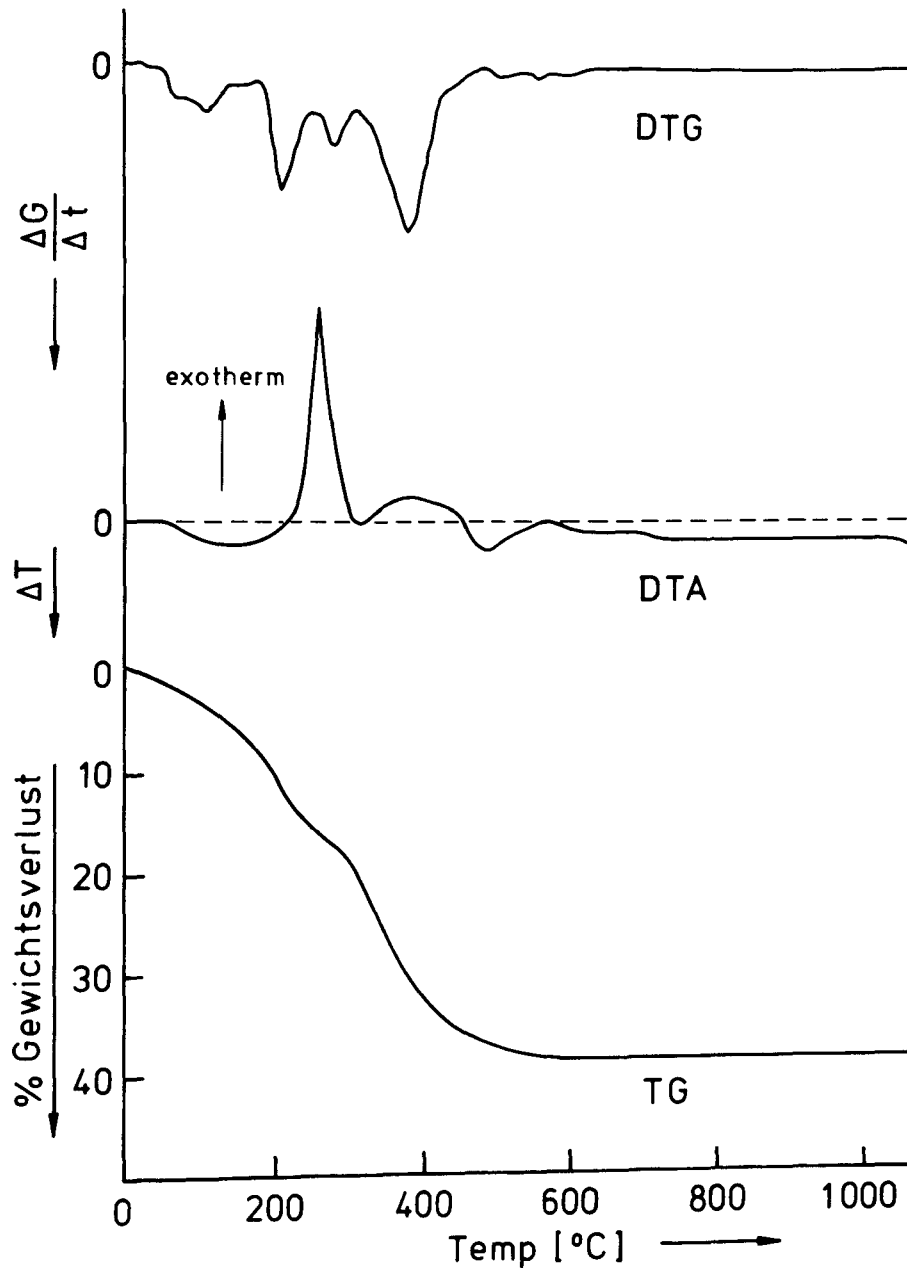


Abb. 8.8: DTA- und TG-Diagramm für beladene getrocknete Urankerne (Harz Duolite C-464)

Die zweite Zersetzungsstufe ist durch die Spaltung der C-C-Bindungen im Harz gekennzeichnet. Das Aufbrechen der kohlenstoffhaltigen Ketten im Copolymerisat erfolgt zwischen 250 und 300°C und ist von einer intensiven Rauchentwicklung begleitet. In der Differential-Thermo-Analyse ist dieser Vorgang durch einen exothermen Peak charakterisiert. Neben niederen Alkoholen und Estern entstehen bei dieser Zersetzungsreaktion auch die Monomeren der Gerüstsubstanz wie z. B. Acrylsäure. Diese primär entstandenen Abbauprodukte werden anschließend weiter gespalten [18].

Im Verlauf der dritten Zersetzungsstufe kommt es zwischen 300°C und 480°C zur Abspaltung von CO und CO<sub>2</sub> aus den Carboxylgruppen der Harze, was in der DTA-Aufnahme durch einen breiten exothermen Peak angezeigt wird. Gleichzeitig mit der CO und CO<sub>2</sub>-Abspaltung erfolgt die Pyrolyse der Benzolringe.

Das Ende der Harzpyrolyse kann bei etwa 650°C angenommen werden, da dann die Rauchentwicklung aufhört. Beim weiteren Erhitzen der Partikeln auf 1000°C bleibt das Gewicht praktisch konstant.

Die aus der TG auf graphischem Wege gewonnene DTG-Kurve weist zwei deutliche Maxima auf, wobei das erste bei 210°C kleiner ist als das zweite Maximum bei 375°C. An diesen Stellen und vor allem bei 375°C ist die Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes am größten.

#### 8.4 Oxikarbidbildung

Versuche zur Oxikarbidbildung wurden im Institut für Reaktorwerkstoffe der KFA durchgeführt. Dabei wurden die karbonisierten Partikeln (UO<sub>2</sub> + XC) nach einem Standard-Programm von Zimmertemperatur bis 1600°C aufgeheizt. Dieses Programm sieht vor, daß nach einer Entgasung bei Zimmertemperatur die Temperatur unter Vakuum in 2 h bis auf 1000°C gebracht wird.

Ab  $1000^{\circ}\text{C}$  stellt man einen Druck von 500 - 550 mm Hg-Säule Argon ein und heizt bis zur Endtemperatur von  $1600^{\circ}\text{C}$ . Die Glühdauer betrug 16 Stunden.

Die röntgenographischen Untersuchungen (siehe Abb. 8.9) der geglühten Proben weisen nur eine kristalline Phase  $\text{UC}_2$  auf. Der noch in den Proben vorhandene Kohlenstoff wird durch die Goniometeraufnahme nicht erfaßt, da er anscheinend trotz Hochtemperaturglühung in amorpher Form vorliegt.

Geringe Mengen Uranmonokarbid sind noch nachweisbar. Diese Uranmonokarbidphase zeigt, daß bei  $1600^{\circ}\text{C}$  die Urandikarbidphase unterstöchiometrisch vorlag. Das ist durchaus möglich, da neben überschüssigem Kohlenstoff verschiedene  $\text{UC}_2$ -Zusammensetzungen vorliegen können. Es kann bis zu 8 Gew.-% Uranmonokarbid in der  $\text{UC}_2$ -Phase gelöst sein [17].

Die Abb. 8.10 a und b zeigen metallographische Schliffbilder von Kernen nach der Hochtemperaturbehandlung. Man erkennt, daß Kerne, die nach der GAC-Methode beladen wurden, eine inhomogene Beladung aufweisen. Die meisten dieser Kerne sind in der Mitte wesentlich weniger beladen, deshalb weisen sie einen dunklen Bereich auf, bei dem die helle  $\text{UC}_2$ -Phase in geringen Mengen vorliegt. Weiterhin erkennt man in diesem Bild, daß einige Kerne, die besser als der Durchschnitt beladen sind, eine ringförmige Konzentrationserhöhung von Urandikarbid am Rand aufweisen.

Solche inhomogenen Beladungen können bei der Bestrahlung zur Bildung von sehr großen Poren führen. Im Gegensatz dazu weisen Kerne, die nach der Aminextraktion beladen wurden, eine wesentlich homogenere Verteilung von Uran über den ganzen Kern auf (Abb. 8.11 a und b). Man erkennt hier, daß die helle Urandikarbid-Phase sehr fein in der Kohlenstoffmatrix verteilt ist. Der amorphe Kohlenstoff verhindert während der Hochtemperaturbehandlung eine Rekristallisation und somit eine Verdichtung des Kerns [19].



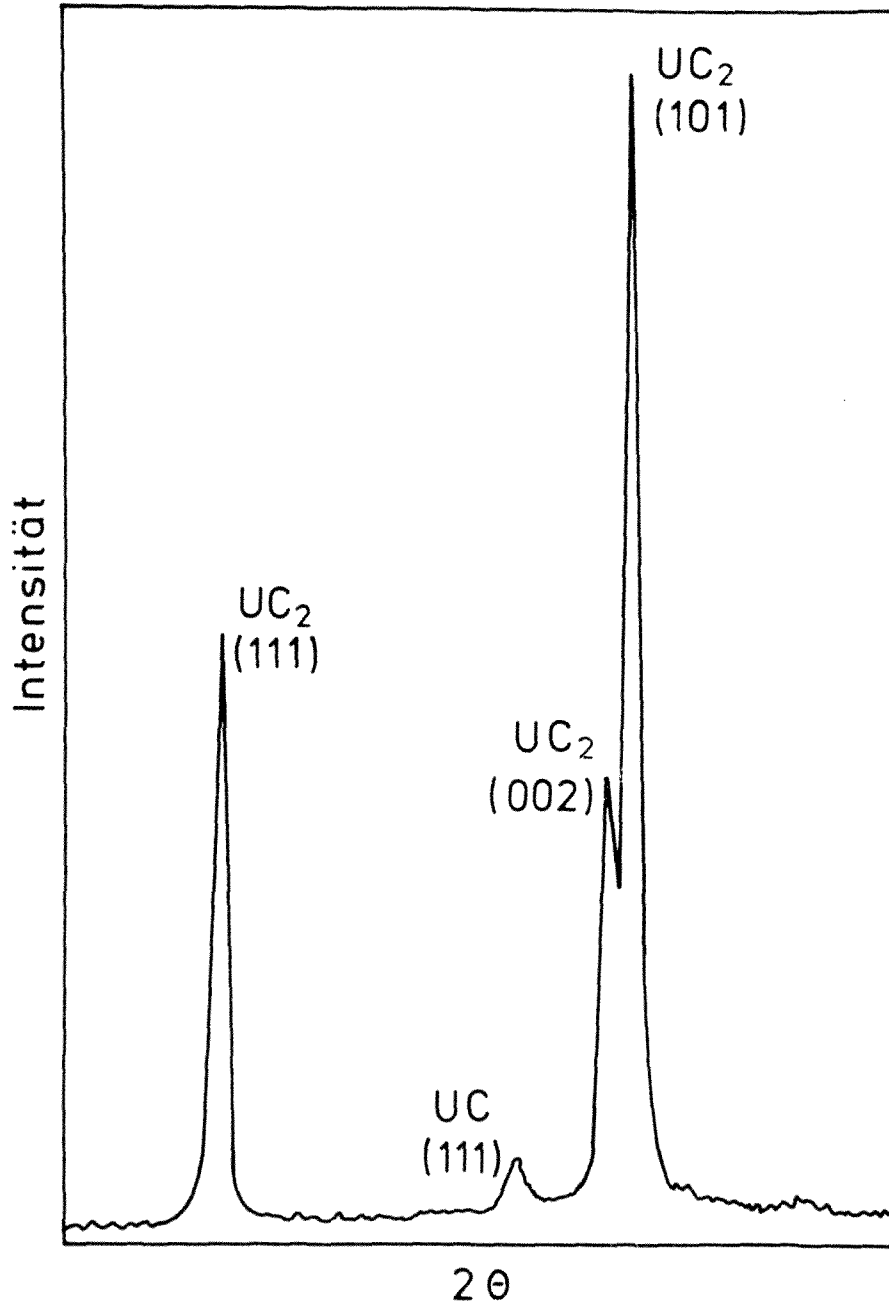
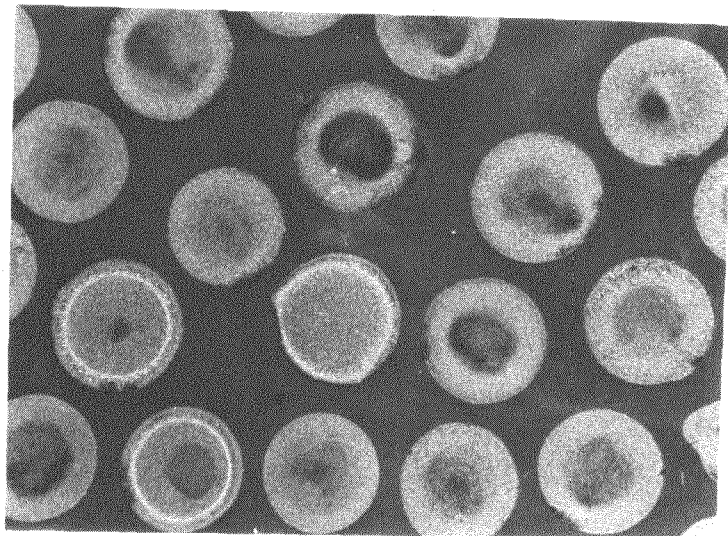


Abb. 8.9: Röntgen-Goniometer-Aufnahme von Kernen  
nach Hochtemperaturbehandlung bei  $1600^{\circ}C$

a)



b)

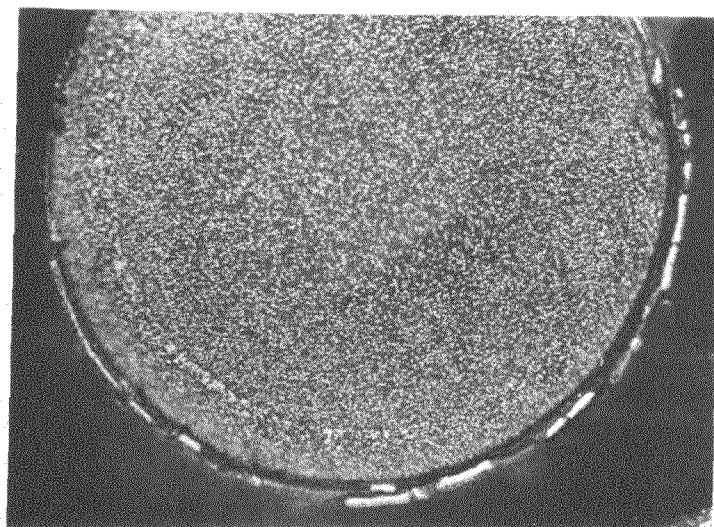


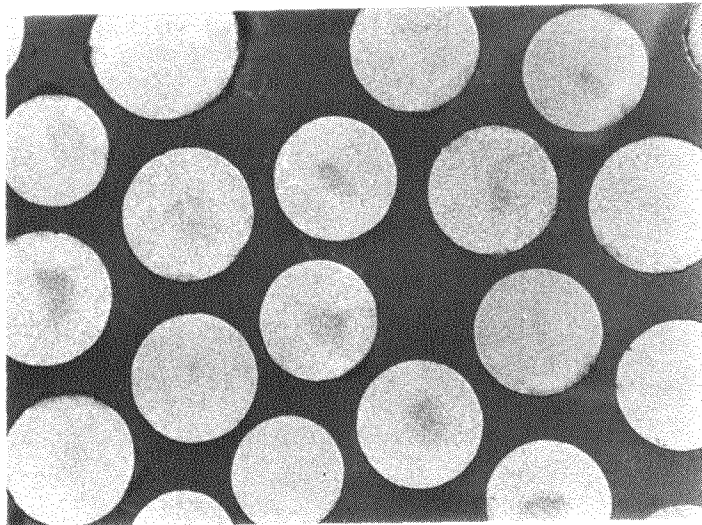
Abb. 8.10 a+b:

Schliffbilder von Uranoxikarbidkernen,  
die durch Verwendung der  $\text{NH}_4^+$ -Form des  
Harzes hergestellt wurden

a) 50fache Vergrößerung

b) 250fache Vergrößerung

a)



b)

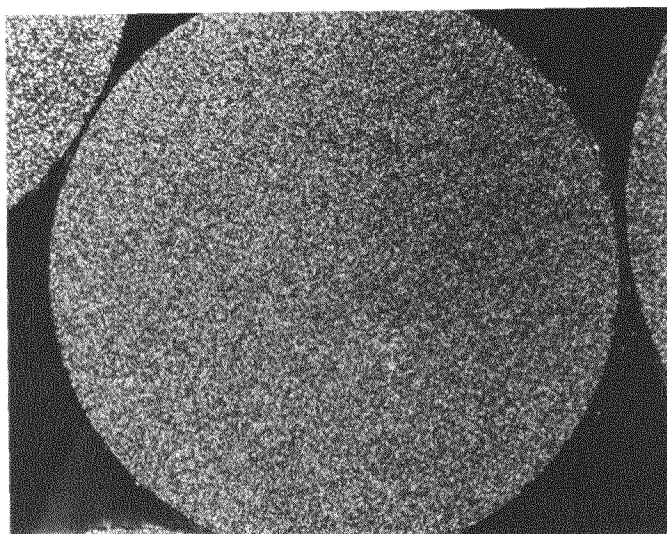
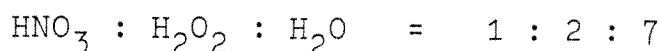


Abb. 8.11 a+b:      Schliffbilder der Uranoxikarbidkerne,  
hergestellt nach Aminextraktions-Methode  
a)    50fache Vergrößerung  
b)    250fache Vergrößerung

Die Uranoxikarbidkerne, die über pH-Einstellung durch Zugabe von Ammoniak hergestellt wurden, weisen eine homogene Verteilung von Uran über den ganzen Kern auf (Abb. 8.12).

Abb. 8.13 zeigt ein Schliffbild der gleichen Kerne geätzt auf  $\text{UO}_2$ .

Die verwendeten Ätzmittel wurden etwa 30 bis 120 Sekunden mit einer Mischung aus



eingesetzt.

#### 8.4.1 Stickstoffbestimmung

Große Bedeutung wird heute dem Stickstoffgehalt des Brennstoffs zugemessen. Über eine (n, p)-Reaktion entsteht nämlich bei der Bestrahlung aus den  $^{14}\text{N}$  das radioaktive  $^{14}\text{C}$ . Spätestens bei der Wiederaufarbeitung wird dieser Kohlenstoff freigesetzt und kann, falls keine entsprechenden Maßnahmen ergriffen werden, in die Biosphäre gelangen.

Der Stickstoffgehalt der Oxikarbidkerne, die über die Beladung der Harze nach pH-Werteinstellung mittels Ammoniakzugabe hergestellt wurden, wurde im Institut für Reaktorwerkstoffe der KFA ermittelt. Es wurde eine mikrovolumetrische Restgasbestimmung nach DUMAS herangezogen. Dazu wird das Oxikarbid in strömendem  $\text{CO}_2$  verbrannt, das gebildete CO an CuO nach



oxidiert und das  $\text{CO}_2$  schließlich in 25 % KOH absorbiert. Stickstoff verbleibt als Restgas.

Der Stickstoffgehalt der Kerne betrug  $0,125 \pm 0,003$  Gew.-%.

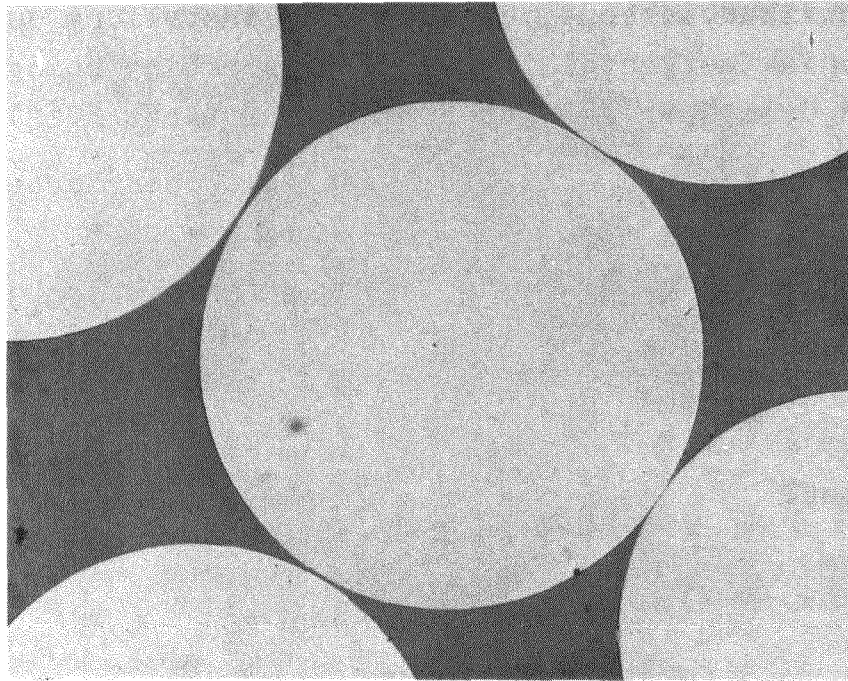


Abb. 8.12: Schliffbilder von Uranoxikarbidkernen, die über pH-Einstellung durch  $\text{NH}_3$ -Zugabe hergestellt wurden

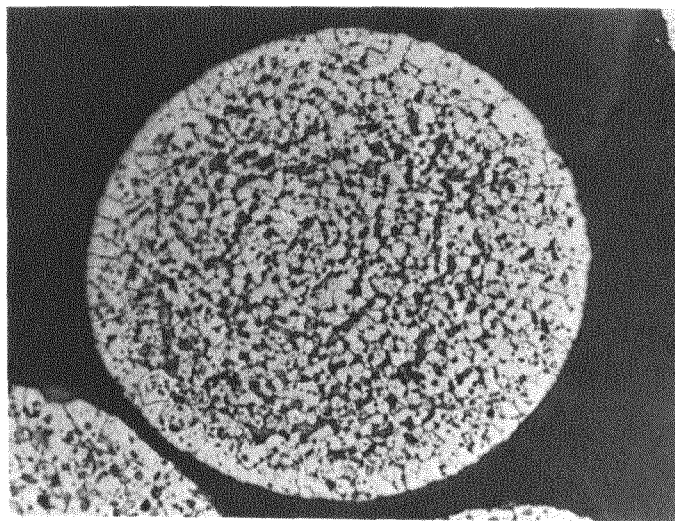


Abb. 8.13: Schliffbilder von Uranoxikarbidkernen, geätzt auf  $\text{UO}_2$ , Herstellung wie bei Abb. 8.12

Da jedoch bei der Herstellung des Oxicarbids, von der Verkokung an, unter Argonatmosphäre gearbeitet wird, lag der Verdacht nahe, daß die gefundenen Stickstoffwerte evtl. zu hoch sein könnten. Die Analysenmethode unterscheidet nämlich nicht zwischen Stickstoff und Argon; deshalb wurde die gesamte Wärmebehandlung der Kerne noch einmal unter Wasserstoffatmosphäre durchgeführt.

Der Stickstoffgehalt lag in diesem Fall nur bei  $0,0580 \pm 0,002$  Gew.-%.

#### 8.4.2 Bestimmung der Porosität

Von den bislang verwendeten Porositätsmeßverfahren ist die Dichtebestimmung wohl das bekannteste. Die geometrische Dichte der gesinterten Kerne betrug  $3,5 \text{ g/cm}^3$ . Diese Angabe schließt eine pauschale Aussage über die Porosität ein.

Die Porosität kann definiert werden als Dichtedefizits zwischen röntgenographisch ermittelter Dichte und geometrischer Dichte.

$$\text{Porosität } P = \frac{D_{\text{röntgen}} - D_{\text{geometrisch}}}{D_{\text{röntgen}}}$$

Von den Verfahren zur direkten Porositätsbestimmung sind die Gasadsorption und die Quecksilberporosimetrie bekannt. Da beide Methoden keine Aussage über Porengröße und Porenverteilung liefern, wurde für Bestimmung der Makroporosität von Uranoxikarbidkerne die automatische quantitative Bildanalyse herangezogen [21]. Das verwendete Gerät wird unter dem Namen Classimat von der Firma E. LEITZ, Wetzlar, geliefert.

Das Meßprinzip des Classimats beruht auf einer Zählung von Fernsehbildpunkten. Dazu ist das in Zeilen aufgeteilte Monitorbild elektronisch in Zeilenrichtung nochmals in Punkte untergliedert. Das gesamte Monitorbild des verwendeten Gerätes wird von 348 285 Punkten bedeckt. Durch Auszählen der Schnittpunkte von Fernsehzeilen mit den durch den Helligkeitsunterschied erkennbaren Poren und Speicherung der Information aus den Nachbarzeilen, ist eine Porenzählung möglich. Die bereits erwähnten Schnittpunkte der Fernsehzeilen

mit den Poren werden nun für das gesamte Bild aufsummiert. Mit der Kenntnis der Porenzahl ergibt sich dann durch Division der gesamten Zeilenzahl durch die Porenzahl eine mittlere Porenhöhe. Unter Verwendung eines Drehprismas kann das Meßfeld um 90° gedreht werden und erneut ausgemessen werden. Es wird dadurch möglich, auch eine mittlere Breite der Poren anzugeben. Aus der Verknüpfung von zwei Messungen mittlerer Porenhöhe und mittlerer Porenbreite lassen sich Aussagen über eine mittlere Porenform machen.

Zur Durchführung der Flächenmessung wird eine Meßfeldblende, die sogenannte Maske, verwendet. Sie ist eine rechteckige Fläche, die aus dem gesamten Monitorbild ein Meßfeld ausblendet. Die Variation der Maske in horizontaler und vertikaler Richtung wird mit zwei Potentiometern vorgenommen. Das Ausmessen der Meßfeldfläche sowie das Ausmessen der Porenfläche wird vorgenommen, indem die auf die Maske oder die Poren entfallenden Rasterpunkte aufsummiert werden.

Über die Maskenfläche, die Porenfläche und die Porenzahl lassen sich die Porosität und die Porendichte errechnen.

In Tabelle 8.2 sind einige der ermittelten Werte mit einfacher Standardabweichung zusammengestellt.

Meßgröße	Dimension	ermittelte Werte
Porosität	$\frac{\text{Porenfläche}}{\text{Maskenfläche}} \cdot 100 \%$	$25,18 \pm 1,41$
Porendichte	$\frac{\text{Porenzahl}}{(\frac{\text{Maskenfläche} \cdot X}{\text{Vergrößerung}^2})} \mu\text{m}^{-2}$	$0,016 \pm 0,0000009$
Porenfläche	$\frac{\text{Porenfläche} \cdot X}{(\frac{\text{Vergrößerung}^2}{\text{Porenzahl}})} \mu\text{m}^2$	$18,839 \pm 1,77$
Porenform	$\frac{\text{mittlere Porenhöhe}}{\text{mittlere Porenbreite}}$	$1,04221 \pm 0,0001872$

Tab. 8.2: Porosität, Porendichte, Porenfläche und Porenform-Bestimmungen

Abb. 8.14 zeigt den maximal gemessenen Porendurchmesser, er beträgt demnach 24  $\mu\text{m}$ . Die meisten Poren besitzen einen Durchmesser zwischen 1,67 - 6,39  $\mu\text{m}$ .

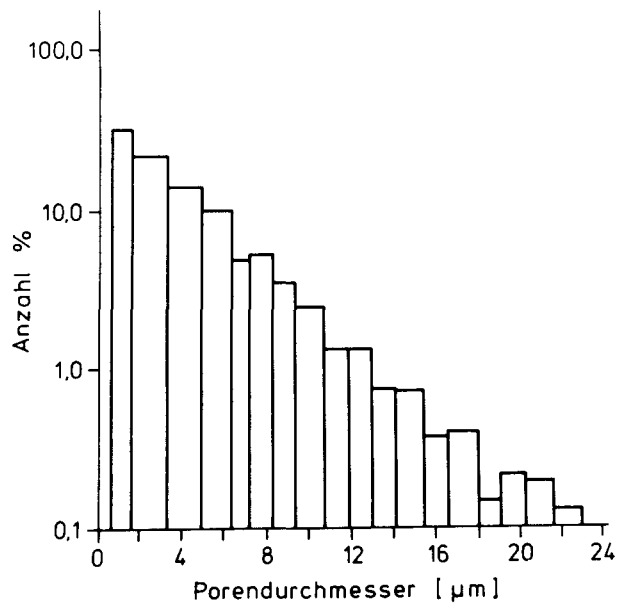


Abb. 8.14: Porengrößenverteilung von Uranoxikarbidkerne, die über pH-Einstellung unter Zugabe von Ammoniak hergestellt wurden



## 9. ZUSAMMENFASSUNG

Seit einigen Jahren befindet sich das Harzkernverfahren zur Herstellung von  $UC_xO_y$ -Kernen in den USA in der Entwicklung. Das Verfahrensprinzip beruht auf der Beladung von organischen Ionenaustauscherkügelchen mit Uranylionen und der anschließenden thermischen Zersetzung der Harzmatrix. Das Ziel der Arbeit war es, ein Verfahren für die Beladung der Harzkerne weiter zu entwickeln sowie die Grundlagen für einen Vergleich dieses Verfahrens mit anderen Kernherstellungsverfahren zu ermöglichen. Dabei wurden vor allem die Gesichtspunkte einer fernbedienten Refabrikation beachtet.

Im ersten Verfahrensschritt werden die feuchten, nach Größe und Form klassifizierten Harzkerne mit Uranylnitratlösung beladen. Die beladenen Kerne werden bei  $110^{\circ}C$  in Luft getrocknet und dann unter Schutzgas langsam bis auf  $1200^{\circ}C$  aufgeheizt, so daß die Harzmatrix verkockt. Durch weiteres Aufheizen bis auf  $1800^{\circ}C$  wird das Uranoxid durch den Kohlenstoff ganz oder teilweise reduziert. Es entsteht ein Uranoxikarbid  $UC_xO_y$ -Kern.

Für eine hohe Beladung der Harzkerne muß der pH-Wert der Lösung in engen Grenzen eingestellt werden. Es sind Verfahren bekannt, bei denen die Einstellung des geeigneten pH-Wertes durch unterschiedliche Maßnahmen bewirkt wird, und zwar

- Zugabe von  $UO_3$ -Pulver zu einer Uranylnitratlösung
- Partielle Entfernung von  $HNO_3$  durch Aminextraktion
- Verwendung der  $NH_4^+$ -Form des Harzes.

Die Nachteile der  $UO_3$ -Methode liegen in der geringen Auflösungsgeschwindigkeit des  $UO_3$ -Pulvers bei der erforderlichen Urankonzentration in der Lösung und der Notwendigkeit, das  $UO_3$ -Pulver aus Uranylnitratlösung herzustellen. Die Aminextraktions-Methode erfordert neben der eigentlichen Extraktionsanlage, die Regeneration des Extraktionsmittels und den Betrieb eines Verdampfers, um die Urankonzentration der Beladungslösung konstant zu halten. Die Verwendung der  $NH_4$ -Form

des Harzes zeigte eine inhomogene Beladung, hervorgerufen durch eine teilweise Verstopfung der Harzporen durch Niederschlagsbildung.

Um alle diese Nachteile zu umgehen, wurde ein Verfahren näher untersucht, bei dem das Harz in  $H^+$ -Form verwendet und der pH-Wert durch Zugabe wäßriger Ammoniaklösung in die Beladungslösung eingestellt wird.

Verschiedene schwachsaure Kationenaustauscher in- und ausländischer Herstellerfirmen wurden auf ihre Eignung für Harzkernverfahren untersucht. Das Harz "Duolite C-464" wurde für die eingehenderen Untersuchungen ausgewählt. Die Verteilung der Uranylionen zwischen Uranylnitratlösung und diesem Harz bei pH-Werteinstellung durch Ammoniak-Zugabe wurde bestimmt. Dabei wurde der Einfluß verschiedener Parameter auf die Beladung untersucht.

In einer Versuchsreihe wurde ermittelt, daß das Stoffaustauschgleichgewicht bei  $20^{\circ}C$  nach 20 min und bei  $70^{\circ}C$  nach 10 min nahezu erreicht wird. In einer anderen Versuchsreihe wurden der Arbeitsbereich bezüglich der pH-Werteinstellung bestimmt. Das gebildete Ammoniumnitrat während der Beladung zeigte keinen Einfluß auf die Höhe der Beladung. Das Harz konnte bei Verwendung von 1,5 M Uranylnitratlösung bis auf  $Y = 1,5 \text{ g U/g}$  trockenes Harz beladen werden.

Zur technischen Durchführung der Harz-Beladung bei pH-Werteinstellung durch Ammoniakzugabe wurde eine Beladungsanlage entwickelt, die nach dem Gegenstromprinzip arbeitet. Sie bestand aus einer vierstufigen Kaskade, in welche unten die Uranylnitratlösung und oben die frischen Kerne eingegeben wurden. Ein Versuchslauf umfaßte bis zu 10 Beladungszyklen. Im Ganzen wurden etwa 10 l Harzkerne beladen. Der Betrieb der Anlage verlief störungsfrei. Die Harzkerne erreichten eine Beladung von  $Y = 1,15 \text{ g U/g}$  trockenes Harz und die Anlage verlassende Beladungslösung war praktisch uranfrei.

In einem Rohrofen wurde in kleinen Chargen ein Teil der beladenen Kerne zu  $UO_2 + xC$ -Kernen verkocht. Das Produkt wurde durch Anfertigung von Schliffbildern untersucht.

10. VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN

Y	Beladung	$\frac{\text{Masse des Urans}}{\text{Masse des unbeladenen, bei } 110^{\circ}\text{C getrockneten Harzes}}$	$\left[ \frac{\text{g Uran}}{\text{g Harz}} \right]$
ADU	Ammoniumdiuranat		
$\phi$	Korngröße	[mm]	
$\bar{V}_L$	Lösungsvolumen nach der Beladung	[ml]	
$\bar{C}_L$	Konzentration der austretenden Uranylnitratlösung	[M]	
$\hat{m}_H$	die Masse des Harzes vor der Beladung	[g]	
$\hat{Y}$	Anfangskonzentration des Urans im Harz	$\left[ \frac{\text{g Uran}}{\text{g Harz}} \right]$	
$V_L$	Lösungsvolumen am oberen Kaskadenteil vor der Beladung	[ml]	
$C_L$	Konzentration der eintretenden Uranylnitratlösung	[M]	
$m_H$	die Masse des Harzes nach der Beladung	[g]	
$\bar{Y}$	Endbeladung	$\left[ \frac{\text{g Uran}}{\text{g Harz}} \right]$	
$\hat{C}_L$	Konzentration der frischen Uranylnitratlösung	[M]	
$\hat{V}_L$	Lösungsvolumen am unteren Kaskadenteil vor der Beladung	[ml]	

11. LITERATURVERZEICHNIS

- [ 1] E. Merz, M. Laser, E. Zimmer;  
Schließung des äußeren Brennstoffkreislaufes  
von HTGR  
Kerntechnik 15, No. 6, S. 249 - 256 (1973)
- [ 2] E. D. Arnold;  
Radiation Hazards of Recycled U-233 Thorium  
Fuels  
Proceeding of Thorium Fuel Cycle Symposium,  
Gatlinburg Tennessee (1968)
- [ 3] H. Huschka u. a.;  
Herstellung von Kernbrennstoffpartikeln und ihre  
Beschichtung mit pyrolytischem Kohlenstoff  
Ber. Dtsch. Keram. Ges. 43, 231 - 238 (1966)
- [ 4] F. Lonadier et al.;  
Ion Exchange Method For Preparing Metal Oxide  
Microspheres  
United States Patent Office 3, 438, 749 (1969)
- [ 5] P. Haas;  
Use of  $UO_3$  to Load Cation Exchange Resin for  
Microsphere Preparation  
Report, ORNL-TM-3817 (1972)
- [ 6] P. Haas;  
Loading of Uranium on Carboxylic Acid Cation  
Exchange Resin using Solvent Extraktion of Nitrate  
Report, ORNL-TM-4955 (1975)

- [ 7] R. Dahlberg;  
Amberlite IRC-72 VS Duolite C-464 and Optimization  
of the two Stage Ammonium Resin approach  
Report, GA-A-13359 (1975)
  
- [ 8] H. Green;  
Recent Uses of Liquid Ion Exchangers in Inorganic  
Analysis  
Talanta, 11, 1561 - 1580 (1964)
  
- [ 9] J. V. Liebig;  
Annalen der Chemie und Pharmacie  
94, 373 (1855)
  
- [10] K. A. Kraus et al.;  
Anion-Exchange Studies XVII Molybdenum (VI),  
Tungsten (VI) and Uranium (VI) in HCl-HF Solutions  
J. Am. Chem. Soc., 77, 3972 - 3977 (1955)
  
- [11] B. A. Adams, E. L. Holmes;  
Absorptive Properties of Synthetic Resin  
J. Soc. Chem. Incl. 54, 1-6T (1935)
  
- [12] H.-P. Gergor;  
J. Am. Chem. Soc. 73, 3537 (1951)
  
- [13] J. Snider;  
Persönliche Mitteilung (1975)
  
- [14] J. J. Katz;  
The Chemistry of Uranium the Element, its binary  
and related Compounds  
Dover Publication Inc. (1961)

- [15] G. G. Rao, S. R. Sogi;  
A new Reductimetric Reagent, Iron II in a Strong  
Phosphoric Acid Medium  
Talanta 9, 715 (1962)
- [16] R. Kunin;  
Ion. Exchange Resins  
New York Jon Wiely & Sons, Inc. London  
Chapman & Hall Ltd. (1958)
- [17] A. Naoumidis, A. Schirbach;  
Technische Notiz  
Institut für Reaktorwerkstoffe der KFA Jülich (1976)
- [18] J. H. Coobs, J. L. Scott, W. P. Eatherly;  
HTGR Fuel Element Development  
Report, ORNL-4760 (1971)
- [19] A. Naoumidis, J. Rottman;  
Untersuchungen von Brennstoffkernen  
Interner Bericht, Institut für Reaktorwerkstoffe  
der KFA Jülich (1976)
- [20] H. B. Meisenheimer;  
Anwendung physikalischer und physikalisch-chemischer  
Methoden im Laboratorium  
Band 2/1 Uraban/Schwanberg, München, Berlin (1961)
- [21] H. Uhlenbruck, K. Koizlik, H. Hoven, C. Wallura, H. Nickel;  
Meßgrößen und Fehler der quantitativen Bildanalyse  
- Definition und quantitative Beschreibung  
JÜL-Bericht 1411, April 1977